

**Beiträge zum Chemismus
radikalischer Phenylierungen**

Rudolf Grashey



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Rudolf Grashey

aus

München

Januar 1958

Mathematik

III

Mathematik

III

Mathematik

III

Mathematik

Mathematik



Mathematik

III

Mathematik

III

Mathematik

Mathematik

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 26. FEB. 1958

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von März 1955 bis Oktober 1957 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer darf ich auch an dieser Stelle für die mir jederzeit zuteil gewordene ausserordentliche Förderung und die Gewährung ausgezeichnete Arbeitsbedingungen recht herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	1
I. Phenyl-azo-triphenylmethan	3
II. Nitroso-acetanilid	4
III. Dibenzoylperoxyd	7
B. Orientierung bei der Phenylierung des Chlorbenzols	10
I. Reaktionsbedingungen und Resultate	10
II. Diskussion der Versuchsergebnisse	11
C. Phenylierung des Naphthalins	15
I. α, β -Verhältnis in Abhängigkeit vom Radikalgenerator	15
II. Lösungsmittelabhängigkeit des α, β -Verhältnisses	17
III. Die Konkurrenzkonstante Benzol/Naphthalin	19
1. Bestimmung mittels Isotopen-Verdünnungsmethode	19
2. Diskussion der Versuchsergebnisse	20
D. Phenylierung des Cumols	24
I. Benzoylperoxyd als Radikalgenerator	24
II. Nitroso-acetanilid als Radikalgenerator	25
III. Phenyl-azo-triphenylmethan als Radikalgenerator	25
IV. Literaturangaben über die Phenylierung des Cumols	27
V. Diskussion der Versuchsergebnisse	28
1. Kernphenylierung	28
2. Seitenkettenangriff	28
3. Dehydrierung des Cumols zu α -Methyl-styrol	30
4. Weitere Reaktionsprodukte	31
E. Phenylierung des Diphenylmethans	32
F. Phenylierung des Benzotrichlorids	34
G. Zur Zersetzung von Nitroso-acetanilid in Benzol in Gegenwart von Jod	
H. Zum Zerfall des Phenyl-azo-triphenylmethans in Pyridin	36

I. Konstitutionsermittlung und Synthese der 213*-Verbindung.....	36
II. Diskussion der IR-Spektren	41
1. 213*-Verbindung	41
2. 3-Trityl-pyridin	45

Experimenteller Teil

A. Reinigung und Darstellung einiger Ausgangsverbindungen.....	46
B. Allgemeine Durchführung der Phenylierungsansätze	47
C. Darstellung reiner Vergleichsverbindungen für die IR-Analyse.....	47
D. Quantitative IR-Spektroskopie	55
E. Phenylierung des Chlorbenzols.....	58
I. Phenyl-azo-triphenylmethan als Radikalgenerator	58
II. Nitroso-acetanilid als Radikalgenerator	59
III. Benzoylperoxyd als Radikalgenerator	61
F. Phenylierung des Naphthalins	64
I. Bestimmung des α, β -Verhältnisses	64
1. Phenyl-azo-triphenylmethan als Radikalgenerator	64
2. Nitroso-acetanilid als Radikalgenerator	64
3. Benzoylperoxyd als Radikalgenerator	66
II. Lösungsmittelabhängigkeit des α, β -Verhältnisses.....	67
1. Pyridin/Naphthalin-Gemische	67
2. Dimethylformamid/Naphthalin	67
3. Äthylenchlorid/Naphthalin	68
4. Cyclohexan/Naphthalin	68
5. Aceton/Naphthalin	68
III. Die Bestimmung der Konkurrenzkonstante Benzol/Naphthalin mittels ^{14}C -Isotopenverdünnung.....	69
1. Aktivitätsbestimmung radioaktiver Proben	69
2. Nassverbrennung organischer Substanzen.....	70
3. Durchführung der Versuche	72
a) Standardverfahren.....	72
b) Phenyl-azo-triphenylmethan als Radikalgenerator	72
c) Nitroso-acetanilid als Radikalgenerator	73
d) Benzoylperoxyd als Radikalgenerator.....	74
e) Testversuch.....	76

G. Phenylierung des Cumols	76
I. Zur IR-Analyse der Cumol-Phenylierungsgemische	76
II. Durchführung der Ansätze	77
1. Benzoylperoxyd als Radikalgenerator	77
2. Nitroso-acetanilid als Radikalgenerator	80
3. Phenyl-azo-triphenylmethan als Radikalgenerator	82
H. Phenylierung des Diphenylmethans	83
I. Phenylierung des Benzotrichlorids	84
K. Zersetzung von Nitroso-acetanilid in Gegenwart von Jod	85
I. Präparative Ansätze	85
II. Versuche zur CO ₂ -Bestimmung	87
L. Zum Zerfall des Phenyl-azo-triphenylmethans in Pyridin Synthese und Konstitutionsermittlung der 213*-Verbindung	88
I. Mikrohydrierungen	88
II. Synthese der 213*-Verbindung	89
1. Umsetzung von Pyridin mit Phenyl-Li u. Tritylchlorid	89
2. Darstellung von 2-Chlor-5-trityl-pyridin u. 3-Trityl- pyridin	90
3. Umsetzung von 5-Trityl- α -pyridon mit Phenyl-Li	90
4. Umsetzung von Trityl-chlor-pyridin mit Phenyl-Li	91
5. Umsetzung von 3-Trityl-pyridin mit Phenyl-Li	91
III. Darstellung von 1-Methyl-2-phenyl-dihydro-pyridin	91

A. Einleitung und Problemstellung

Unter den verschiedenen Methoden, die dem präparativ arbeitenden organischen Chemiker zur Einführung der Phenylgruppe in aromatische Systeme zur Verfügung stehen, kommt der radikalischen Arylierung besondere Bedeutung zu. Die Anfänge des Verfahrens gehen bereits auf Arbeiten von BAMBERGER, KÜHLING, MÖHLAU und BERGER et al. (Lit. 1) zurück, doch gelangte erst die von GOMBERG (Lit. 2) 1924 entwickelte Methode zu grösserer präparativer Bedeutung. GOMBERG bediente sich der Aryl-diazo-hydroxyde als arylierender Agenzien; in der Folge wurden eine Reihe weiterer Arylierungsmittel theoretisch oder präparativ bedeutsam. GRIEVE u. HEY (Lit. 3) wandten sich wieder den Nitroso-acyl-arylaminen zu, die bereits von BAMBERGER (Lit. 4) als Phenylierungsmittel erkannt worden waren und schufen so in zahlreichen Arbeiten (Lit. 3, 5) einen bequem gangbaren Weg in die Reihe der Diaryl-Derivate. Auch das von M. GOMBERG (Lit. 6) 1897 erstmals dargestellte Phenyl-azo-triphenylmethan erwies sich in der Hand H. WIELANDS (Lit. 7) als geeignetes Phenylierungsmittel. Eine weitere Verbindungsklasse mit ausgeprägter Arylierungstendenz sind schliesslich die Diaryl-peroxyde (Lit. 1). Von mehr akademischer Bedeutung sind einige in jüngerer Zeit zu Phenylierungszwecken herangezogene Verbindungen, wie 1-Aryl-3,3-dimethyl-triazene (Lit. 9), Blei-tetrabenzoat (Lit. 10), Phenyl-jodoso-benzoat (Lit. 11) sowie Diaryl-jodoniumsalze (Lit. 12) und Silberhalogenid-dibenzoate (Lit. 13). Alle genannten Verbindungen erleiden bei der thermischen Spaltung in aromatischem Medium, die meist schon weit unterhalb des den kristallisierten Komponenten eigenen Zersetzungspunktes eintritt, einen Zerfall, bei dem das als intermediäre Zwischenstufe postulierte Phenyl-Radikal als Substituent in die Molekel des aromatischen Solvens eintritt. Zwei kürzlich erschienenen Arbeiten (Lit. 14, 15) bieten einen hübschen Überblick über den grössten Teil der bis jetzt durchgeführten Untersuchungen.

Mit dem Mechanismus dieser Reaktionen hat sich in den letzten Jahrzehnten eine ganze Reihe von Arbeitskreisen befasst, doch dürfen die auftretenden Probleme auch heute noch keineswegs als restlos gelöst betrachtet werden.

Ziel und Zweck vorliegender Arbeit ist es, neues Material zum Chemismus dieser Phenylierungsreaktionen beizutragen. Zur Lösung dieser Aufgabe wurde die Einwirkung verschiedener Arylierungsmittel auf eine Reihe aromatischer Solventien untersucht, die dabei gebildeten Reaktionsprodukte wurden quantitativ isoliert und ihre genaue Zusammensetzung schliesslich mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie oder in anderen Fällen auch der Isotopen-Verdünnungsmethode bestimmt.

Der auffälligste Unterschied der radikalischen oder homolytischen Substitution gegenüber den bekannten Reaktionstypen der elektrophilen oder nucleophilen aromatischen Substitution ist das Fehlen des üblichen Aktivierungs- bzw. Desaktivierungseinflusses bereits vorhandener Substituenten. Normalerweise findet man die Produkte der o-, m- und p-Phenylierung nebeneinander. Die ursprüngliche Auffassung einer von der Natur des Erstsubstituenten unabhängigen o, p-Lenkung hat sich als irrig erwiesen. Lediglich die bessere Kristallisationsfähigkeit der o- und vor allem der p-substituierten Diphenylderivate führte zu diesem Trugschluss. Wie Tab. 1 lehrt, zeigt die m-Position stets eine geringere partielle Geschwindigkeitskonstante als die p-Stellung. Die o-Phenylierung, in vielen Fällen sogar bevorzugt, kann durch sterische Abschirmung beeinträchtigt werden (Lit. 14, 16).

Versuche, auf dem Wege der Konkurrenzphenylierung zweier aromatischer Lösungsmittel Aufschluss über deren relative Phenylierungsgeschwindigkeit zu erhalten, wurden erstmals von R. KRIEGER (Lit. 8) 1948 im Münchener Universitätslaboratorium durchgeführt. Später wurde diese Methode von D. H. HEY, sowie von amerikanischen Arbeitskreisen aufgegriffen. Eine Weiterführung in München verbot sich seinerzeit mangels der notwendigen spektroskopischen Ausrüstung. Die Kombination dieser Konkurrenzkonstanten mit den Orientierungsphänomenen ermöglichte die Aufstellung der partiellen RG-Konstanten, auf die Basis der Benzol-Position $\equiv 1.0$ bezogen (Tab. 1).

Tabelle 1

Substituent	Relat. Gesamt- RG-Konstante (Benzol $\equiv 1.0$)	Partielle RG-Konstanten			Literatur- zitate
		o-	m-	p-	
NO ₂	4.0	7.0	1.2	7.7	(17) (18)
CN	3.7	6.7	1.1	6.7	(19)
C ₆ H ₅	4.0	2.9	1.4	3.4	(20)
F	1.35	2.2	1.2	1.2	(21)
Cl	1.44	2.7	1.0	1.2	(19) (21) (22)
Br	1.75	2.6	1.8	1.8	(21) (22)
J	1.80	2.8	1.7	1.8	(21) (22)
OCH ₃	1.2	2.4	0.7	1.1	(23)
CH ₃	1.9	3.5	1.0	1.4	(24) (25) (26)
C ₂ H ₅	1.2	2.0	1.0	1.4	(24)
CH(CH ₃) ₂	0.87	0.81	1.1	1.4	(24) (25)
C(CH ₃) ₃	0.87	0.63	1.3	1.4	(24) (27)
CF ₃	0.99	0.59	1.2	2.4	(16a)

Eine theoretisch befriedigende Erklärung dieser Erscheinungen ist bis heute nur teilweise gelungen. Die folgenden Abschnitte sollen mit den wichtigsten experimentellen Resultaten und einigen Deutungsversuchen vertraut machen.

I. Phenyl-azo-triphenylmethan

Mit der phenylierenden Wirkung des Phenyl-azo-triphenylmethans (im weiteren mit PATM abgekürzt) hat sich bereits H. WIELAND (Lit. 7, 28) eingehend befasst. Während beim Zerfall des genannten Azokörpers in gesättigten Kohlenwasserstoffen Triphenylmethan, Benzol und etwas Tetraphenylmethan, jedoch kein Diphenyl gebildet wird, konnte WIELAND zeigen, dass die thermische Zersetzung in aromatischem Medium, die nach dem Bruttoschema



verläuft, wahrscheinlich das intermediäre Auftreten von Phenyl- und Triphenylmethyl-Radikalen in sich schliesst. In jüngster Zeit wurde der Mechanismus dieser Reaktion von R. HUISGEN u. H. NAKATEN (Lit. 29) nochmals eingehender untersucht. Dabei konnte durch Abfangen der bei der Primärdissoziation gebildeten Radikale Phenyl- und Triphenylmethyl mittels Jod bzw. NO, sowie durch den mit Triphenyl-tetrazolium-chlorid geführten Nachweis des Auftretens von aktivem Wasserstoff in der Zersetzungslösung gezeigt werden, dass beim Zerfall von PATM in aromatischem Solvens tatsächlich freie Radikale auftreten; es kann sich nicht um einen kryptoradikalischen Mechanismus (Lit. 34) handeln. Schliesslich zeigten die kinetischen Daten der Autoren, dass der Verlauf der Reaktion keine Radikalkette in sich schliesst, sondern in folgender Weise interpretiert werden muss:



Der Zerfall des PATM in freie Radikale darf heute als gesichert betrachtet werden. Ob die Homolyse des Radikalgenerators dabei in einem Zuge erfolgt oder zur intermediären Bildung eines Radikals $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}^\bullet$ führt, sei dahingestellt (Lit. 45, 46).

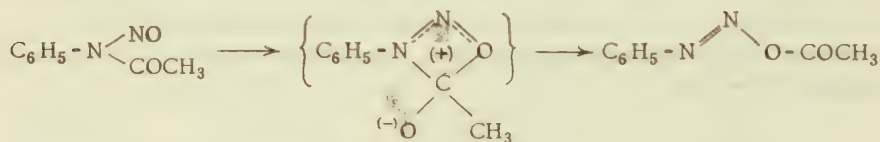
II. Nitroso-acetanilid

Ein bequemes Phenylierungsmittel stellt das von O. FISCHER (Lit. 30) 1876 entdeckte N-Nitroso-acetanilid (im weiteren auch mit NAA abgekürzt) dar. Die Verbindung entfaltet ihre arylierende Wirkung, wie schon von E. BAMBERGER (Lit. 31) und v. PECHMANN (Lit. 32) vermutet wurde, in Form des isomeren Phenyl-diazo-acetats.

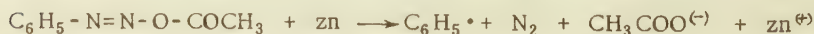
Nach W. S. M. GRIEVE u. D. H. HEY (Lit. 3) tritt der Stickstoff beim Zerfall des NAA in aromatischen Lösungsmitteln in einer Reaktion erster Ordnung aus. Die Autoren sowie W. A. WATERS (Lit. 33) schrieben die nur geringfügig vom Solvens abhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Radikaldissoziation des tautomeren Phenyl-diazo-acetats zu.



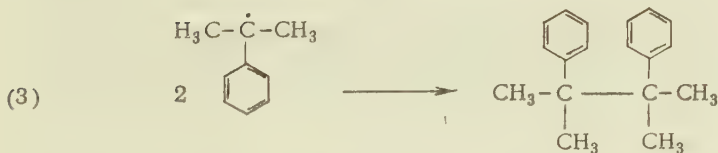
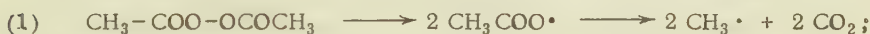
Demgegenüber konnten R. HUISGEN und Mitarbeiter (Lit. 34, 35, 36) überzeugend nachweisen, dass die von GRIEVE u. HEY gemessene monomolekulare Umsetzung lediglich die vorgelagerte Stufe der Umwandlung des Nitroso-acetanilids in die reaktionsfähige Form des trans-Phenyl-diazo-acetats darstellt. Das Abrollen über einen viergliedrigen Ring bot ein mit allen Fakten im Einklang stehendes Bild für den Mechanismus dieser Acylwanderung (Lit. 36), dem sich der Zerfall des Phenyl-diazo-acetats als unmessbar rasche Folgereaktion anschließt:



Einen weiteren Beweis für das Auftreten freier Radikale sahen die englischen Autoren in der Abfangreaktion dieser Bruchstücke mit Metallen. Nach WATERS (Lit. 33) vermag Nitroso-acetanilid im organischen Solvens Metalle anzugreifen und selbst edle Metalle wie Cu, Hg oder Ag in den Ionenzustand zu überführen. HUISGEN u. HORELD (Lit. 34) wiesen jedoch darauf hin, dass die in gepulvertem Zustand zugesetzten Metalle keineswegs mit den Produkten der Spontandissoziation des Nitroso-acetanilids in Reaktion treten, sondern ihrerseits die Spaltung des Radikalgenerators erst aktiv auslösen. Durch Einbeziehung des Metalles in das Zerfallssystem entstehen statt zweier energiereicher Radikale ein Radikal und ein stabiles Anion neben einem Metall-Kation, was einer erheblichen Verminderung der Dissoziationsarbeit gleichkommt.



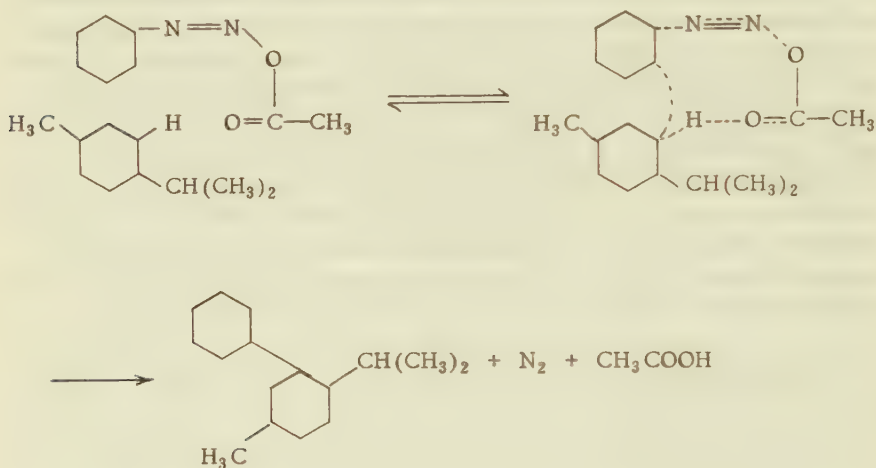
Ein schwerwiegendes Argument gegen das Auftreten freier Radikale war das völlig unterschiedliche Verhalten des bei der Zersetzung des Phenyl-diazo-acetats angeblich in Freiheit gesetzten Acetoxyl-Radikals, verglichen mit den aus anderen Radikalgeneratoren gebildeten Radikalen der gleichen Zusammensetzung. Wenn man auch die sofortige Decarboxylierung der bei der KOLBE-schen Elektrolyse von Na-Acetat gebildeten Acetat-Radikale mit den besonderen Reaktionsbedingungen an der Anodenoberfläche in Verbindung bringen kann, so stimmt doch die Diskrepanz im Verhalten der Acetoxyl-Radikale aus Diacetylperoxyd und Nitroso-acetanilid nachdenklich. Bekanntlich ist nach den Arbeiten von M. S. KHARASCH und Mitarbeitern (Lit. 37) das Diacetylperoxyd ein ausgezeichneter Generator für $\text{CH}_3\text{-COO}\cdot$ -Radikale, die ihrerseits sofort wieder CO_2 abspalten unter Bildung von freiem Methyl, das dann aktiv in das weitere Reaktionsgeschehen eingreift. Bei der Einwirkung von Diacetylperoxyd auf Cumol entreißt das Methylradikal dem aromatischen Solvens das tertiär gebundene Wasserstoffatom; die dabei gebildeten Sekundärradikale sind durch Mesomerie so weit stabilisiert, dass sie in der Lösung „aufeinander warten“ können:



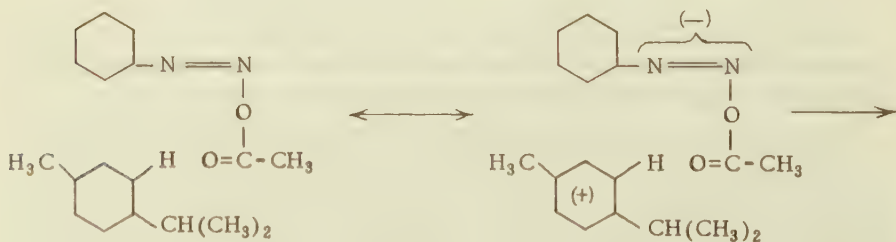
O. EHRMANN (Lit. 38) übertrug diese Reaktion auf den analogen Fall des p-Cymols. Die Reaktionsprodukte entsprachen den Erwartungen:

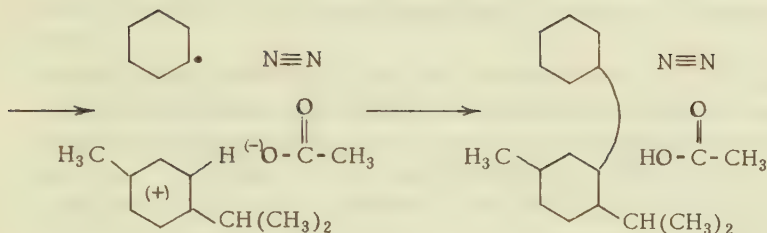
Neben nahezu quantitativen Mengen CO_2 und CH_4 wurden 28.2% d. Th. an 2,3-Dimethyl-2,3-di-p-tolyl-butan isoliert. Bei der Einwirkung von Nitroso-acetanilid auf Cumol traten jedoch CO_2 und CH_4 nur spurenweise auf, Dimethylditolyl-butan fehlte scheinbar ganz; der Acetatrest des Phenylierungsgagens trat fast vollständig in Form von Essigsäure auf.

Diese Unterschiede im Verhalten des Acetoxyls aus Diacetylperoxyd und Phenyl-diazo-acetat suchte EHRMANN mit der schon von R. HUISGEN u. G. HO - RELD (Lit. 34) aufgestellten Hypothese einer krypto-radikalischen Reaktionsweise des Phenyl-diazo-acetats zu erklären; in einem Vielzentren-Prozess ist das Schicksal der Radikale vorgezeichnet:



Als Modifikation schlugen die gleichen Autoren die primäre Bildung eines electron-transfer-Komplexes vor; der Zerfall führt in diesem Fall unmittelbar zum Acetat-Ion, während das Phenyl-Radikal schon während seiner Bildung mit einem Quasi-Aryl-Kation in Reaktion tritt. Wie schon beim WATERSschen Metalleffekt würde also auch hier wieder ein Elektronenübergang als dissoziationserleichterndes Prinzip auftreten. Die formale Skizze gibt den Reaktionsverlauf natürlich nicht stereochemisch exakt wieder.





Der weiteren Klärung des noch nicht gesicherten Mechanismus sollten die im folgenden beschriebenen Versuche dienen.

III. Dibenzoylperoxyd

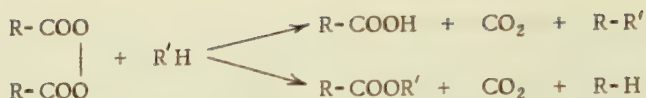
Eine weitere Klasse von Phenylgeneratoren stellen die Diaroylperoxyde dar, als deren einfachster Vertreter in vorliegender Arbeit das Benzoylperoxyd (im weiteren auch mit BP abgekürzt) untersucht wurde.

Der Mechanismus der Zerfallsreaktion des BP in aromatischem Medium wurde erstmals von GELISSEN u. HERMANS (Lit. 47) einer genaueren Betrachtung unterzogen. Die genannten Autoren stellten fest, dass BP bei der thermischen Zersetzung in aromatischem Solvens nach dem Bruttoschema

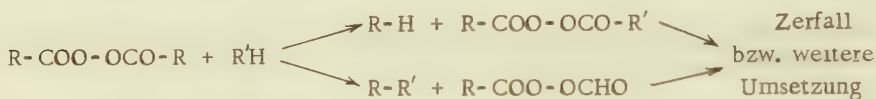


als Phenylierungsmittel reagiert. Die Reaktion ist allerdings bedeutend komplexer; Benzoesäure tritt nicht nur in freiem, sondern auch in verestertem Zustand auf, ferner kommt es zur Bildung höherer Phenylierungsprodukte und Teere, eine Erscheinung, die übrigens allen hier geschilderten Phenylierungsprozessen gemeinsam ist. Da GELISSEN u. HERMANS einen gewissen Sauerstoffgehalt der hochmolekularen Rückstände feststellten, darf man trotz der gegenteiligen Meinung DANNLEYS (Lit. 25) annehmen, dass auch hochmolekulare Ester an der Bildung dieser Teere beteiligt sind.

Die Vielzahl der Reaktionsprodukte macht die Aufstellung eines Mechanismus von vornherein sehr schwierig. GELISSEN u. HERMANS erlegten sich bei der Diskussion grosse Zurückhaltung auf. Ihr sog. RH-Schema postuliert einen Komplex zwischen Diaroylperoxyd und Kohlenwasserstoff, dessen Zersetzung unter CO_2 -Entwicklung ohne Bildung freier Radikale zu den oben geschilderten Reaktionsprodukten führen soll.



Auch H. WIELAND und seine Schule (Lit. 48) kamen zu dem Schluss, dass das Auftreten freier Radikale unwahrscheinlich und in keiner Weise gesichert sei; das Reaktionsereignis wurde hier ebenfalls in einen Additionskomplex der Komponenten verlegt. BOESEKEN u. HERMANS (Lit. 49, 50) postulierten eine doppelte Umsetzung des Peroxyds mit dem Lösungsmittel nach dem „neuen RH-Schema“ wie folgt:



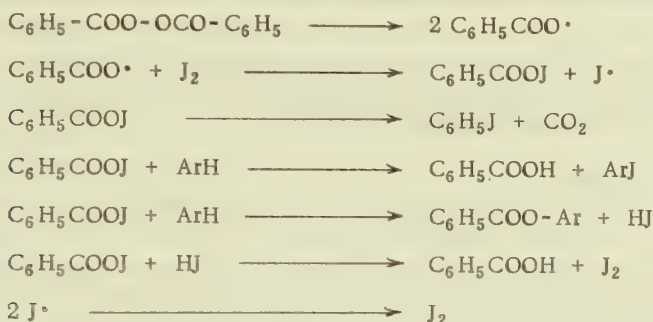
Andererseits plädierten die englischen Schulen von D. H. HEY u. W. A. WATERS (Lit. 1) für einen radikalischen Mechanismus, bei dem in Analogie zu den Phenylierungsreaktionen der Aryl-diazo-Verbindungen, Nitroso-acyl-arylamine und Aryl-azo-triphenylmethane die Dissoziation des Peroxyds die Reaktion einleitet:



Die so gebildeten Bruchstücke sollten dann durch Reaktion untereinander oder mit dem aromatischen Solvens die beobachtete Vielzahl von Reaktionsprodukten ergeben. HEY u. WATERS stützten ihre Ansicht vor allem auf die „Nichtbeachtung“ der für heterolytische Substitutionsreaktionen gültigen Orientierungs- und Geschwindigkeitsregeln. Benzoylperoxyd, Benzol-diazo-hydroxyd und Nitroso-acetanilid lieferten in ArH innerhalb der Fehlergrenze gleich zusammengesetzte Gemische von Phenyl-arylen (Lit. 14). Die einfachste Interpretation des offensichtlich eng verwandten Chemismus all dieser Phenylierungen bot der Zerfall in freie Radikale.

G. S. HAMMOND (Lit. 44) ist es vor einigen Jahren gelungen, den Primärzerfall des BP in freie Benzoyloxy-Radikale in benzolischer Lösung durch Abfangen dieser Bruchstücke mit Jod nachzuweisen. Der Jodzusatz verändert Reaktionsordnung und Halbwertszeit der Reaktion nicht, daher darf man schließen, dass Jod in den primären Spaltprozess nicht eingreift. HAMMOND beobachtete bei der genannten Umsetzung als Reaktionsprodukte Benzoesäure, Phenyl-benzoat, Jodbenzol und CO_2 . Aus der Tatsache, dass 90% der Benzoyloxy-Gruppen sich in Form von Verbindungen mit intakter Carbonylfunktion im Reaktionsgemisch vorfinden, darf geschlossen werden, dass die bei den meisten Phenylierungen mit BP auftretende Decarboxylierung eine Folgereaktion der entstandenen Benzoyloxy-Radikale darstellt.

HAMMOND nimmt an, dass das zugesetzte Jod unter Zwischenbildung von Benzoyl-hypoiodit in das Reaktionsgeschehen eingreift um sich dann mit dem aromatischen Solvens zu Benzoesäure, Phenyl-benzoat und Jodbenzol umzusetzen.



Bei Vorhandensein von etwas Wasser steigt bei der Zersetzung von BP in CCl_4 unter Zusatz von Jod die Ausbeute an Benzoesäure (Lit. 51). Benzoyl-hypoiodit darf als stark hydrolyseempfindliches, wenig stabiles Agens betrachtet werden.

Eine weitere, allen untersuchten Arylierungsagenzien gemeinsame Reaktionsweise wurde in der den freien Phenyl-Radikalen zugeschriebenen Abspaltung von Wasserstoff bzw. Halogen aus Alkanen bzw. Halogenalkanen unter Bildung von Benzol oder Halogenbenzolen aufgefunden (Lit. 1).

Ein nicht zu übersehendes Indiz für den radikalischen Charakter der besprochenen Zerfallsreaktionen liegt in der Anregung der radikalischen Polymerisation der Vinylverbindungen. Sorgfältige kinetische Untersuchungen lehren sogar, dass der grösste Teil des eingesetzten BP oder PATM zu dieser Induktion beiträgt. Bei der Polymerisation mit PATM fungiert übrigens das stabile Triphenyl-methyl-Radikal als wirkungsvoller Kettenbrecher. Über den Kettenstart mit labilen Diazoverbindungen liegen nur qualitative Angaben vor.

Meine Aufgabe war zunächst, die partiellen Geschwindigkeitskonstanten bei Phenylierungen mit PATM mit denen der anderen Radikalgeneratoren zu vergleichen. Ist doch der Radikalzerfall des PATM am besten mechanistisch gesichert! Von R. HUISGEN u. H. NAKATEN (Lit. 29) ausgeführte Konkurrenzphenylierungen im System 2,6-Dimethyl-chinolin/Benzol ergaben für PATM und Nitroso-acetanilid verschiedene Resultate; allerdings bot die umständliche präparative Aufarbeitung kaum Sicherheit.

Die Ermittlung der partiellen RG-Konstanten steht und fällt mit der vollständigen Abtrennung der Phenylierungsprodukte und deren zuverlässiger Analyse. Nur die Bestimmung der Vielstoffsysteme durch quantitative Auswertung der Infrarot-Spektren erfüllt diese Forderung.

B. Orientierung bei der Phenylierung des Chlorbenzols

I. Reaktionsbedingungen und Resultate

Auf Grund orientierender Vorversuche durfte Chlorbenzol als günstige Modellverbindung zum Studium radikalischer Phenylierungen betrachtet werden. Bei der Einwirkung der untersuchten Radikalgeneratoren auf Chlorbenzol kommt es zur Bildung eines Gemisches von Chlordiphenylen, deren quantitative Bestimmung mit Hilfe der IR-Spektroskopie gelang.

Die bereits gebildeten Diarylkörper werden infolge grösserer Reaktivität gegenüber den angreifenden Radikalen bevorzugt zu hochmolekularen Produkten weiterphenyliert. Diese unangenehme Erscheinung lässt sich durch einen grossen Überschuss an aromatischem Solvens in erträglichen Grenzen halten. Die Reaktionstemperatur wurde jeweils so gewählt, dass die Halbwertszeit des Phenylgenerators einige Stunden betrug. Eine geringe Stationärkonzentration der Radikale erschien vorteilhaft, um Reaktionen höherer Ordnung zu unterdrücken.

Aus den Reaktionsgemischen wurde das unveränderte Solvens bei mässigem Vakuum abdestilliert, um anschliessend nochmals über eine Kolonne mit Rückflussregelung fraktioniert zu werden. Diese Massnahme erwies sich als angezeigt, um Verluste am leichter flüchtigen o-Chlor-diphenyl zu vermeiden. Vakuumdestillation des Rückstands führte dann zu einem Gemisch der isomeren Diarylkörper, die in Form mehr oder weniger gefärbter Öle erhalten wurden. Dieses allgemeine Aufarbeitungsschema musste in Abhängigkeit vom Radikalgenerator zweckentsprechend variiert werden.

So wurde bei den mit PATM durchgeführten Ansätzen das gemeinsam mit den Chlordiphenylen übergehende Triphenylmethan durch Oxydation mit $2n$ HNO_3 als Triphenyl-carbinol abgetrennt. Die Hauptmenge des in Petroläther schwerlöslichen Produktes konnte abgesaugt, der Rest durch kurzes Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure entfernt werden.

Im Laufe der Aufarbeitung der NAA-Versuche ist die saure Verseifung eingeschleppten Acet-anilids erforderlich.

Bei Phenylierungen mittels BP schliesslich bedarf es zunächst der Entfernung freier Benzoesäure durch Alkalibehandlung und anschliessend der Abtrennung esterartig gebundener Anteile durch alkalische Verseifung.

Zu Beginn der Untersuchungen wurden zahlreiche Versuche unternommen mit dem Ziel, die rohen Chlordiphenyl-Gemische durch fraktionierte Destillation oder Behandlung mit konz. Schwefelsäure weiter zu reinigen. Derartige Methoden erwiesen sich jedoch als gefährlich, da sie fast stets zu Entmischung

bei der Destillation bzw. selektiver Sulfonierung, und somit zu einem scheinbar geänderten Isomerenverhältnis führten. Es stellte sich heraus, dass die gefärbten Verunreinigungen die Genauigkeit der IR-Analyse nicht beeinträchtigen. Auch ein geringer Gehalt an Chlorbenzol stört nicht; jedoch ist eine Anreicherung höhermolekularer Anteile in den zu untersuchenden Gemischen wegen Überlappung der IR-Banden tunlichst zu vermeiden.

Die bei der Phenylierung von Chlorbenzol erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Fehlergrenze der Isomerenbestimmung kann dabei $\pm 1.5\%$ betragen (Tab. 2, s. S. 12).

II. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Phenylierung von Chlorbenzol mit Benzoylperoxyd wurde auch bereits in den Arbeitskreisen von HEY u. DANNLEY durchgeführt. HEY (Lit. 80) beobachtete dabei ein Isomerenverhältnis von 62% o-, 24% m- und 14% p-Chlor-diphenyl, DANNLEY (Lit. 22, 19) fand 54 (64)% o-, 31 (23)% m- und 15 (13)% p-Verbindung. HEY (Lit. 80) führte auch Phenylierungen mit Benzol-diazohydroxyd durch; Isomerenverhältnis: 60% o-, 26% m- und 14% p-Chlordiphenyl.

Das auffallendste Ergebnis der in Tab. 2 zusammengefassten Versuche ist die Tatsache, dass das Isomerenverhältnis der gebildeten Chlordiphenyle offensichtlich unabhängig von der Natur des verwendeten Radikalgenerators ist. Dieser Befund bildet eine starke Stütze für die Annahme eines allen untersuchten Phenylierungen gemeinsamen Mechanismus. Nimmt man nun für PATM das Auftreten von Phenyl-Radikalen als gesichert an, muss auch für die Reaktionen des Phenyl-diazo-acetats und des Benzoylperoxyds die intermediäre Bildung von Phenyl-Radikalen postuliert werden.

Bemerkenswert erscheint auch die Beobachtung, dass die Zusammensetzung der Isomerengemische durch Änderungen im molaren Verhältnis Radikalgenerator : Chlorbenzol nicht wahrnehmbar beeinflusst wird. Dagegen sinkt die Ausbeute an Chlor-diphenylen mit zunehmender Konzentration des phenylierenden Agens erheblich ab. Dies lässt den Schluss zu, dass bei der Weiterphenylierung die primär gebildeten, isomeren Diarylkörper rein statistisch einbezogen werden.

Da die Versuchsergebnisse nun doch für das Auftreten von Radikalen bei allen untersuchten Umsetzungen sprechen, bedarf es der Deutung der früher geschilderten Tatsachen, die einem derartigen Mechanismus im Wege zu stehen schienen.

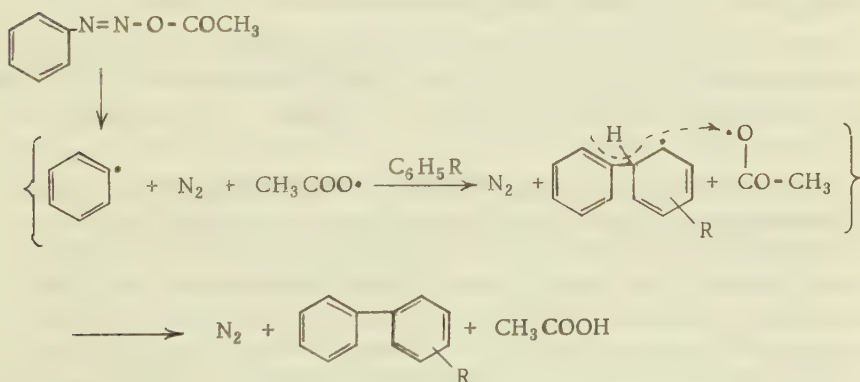
Tabelle 2

Phenylierung von Chlorbenzol

Phenyl- generator	Reaktions- Temp. •C	mMol Phenyl- generator	Mol Chlorbenzol	Molares Verhältnis	Gehalt der Chlordiphenyl- Fraktion	Ausbeute % d. Th.	Isomerenverhältnis		
							o-%	m-%	p-%
PATM	55	57	0.57	1 : 10	90.5	21	57.7	28.0	14.3
PATM	45	115	1.15	1 : 10	85.1	15	58.8	28.2	13.0
PATM	45	100	5.0	1 : 50	92.0	46	58.2	27.5	14.3
NAA	25	59	0.62	1 : 10	86.2	32	55.6	28.4	16.0
NAA	25	128	1.2	1 : 10	85.6	29	55.5	28.4	16.1
NAA	25	128	6.0	1 : 47	94.4	50	57.4	28.2	14.4
BP	80	200	2.0	1 : 10	89.1	35	57.0	26.4	16.6
BP	80	200	2.0	1 : 10	89.0		56.9	27.5	15.6
BP	80	144	7.2	1 : 50	95.1	59	58.7	25.5	15.8
BP	80	120	6.0	1 : 50	90.6	58	55.2	27.2	17.6

Zerfällt Phenyl-diazo-acetat unter Freisetzung von Stickstoff und eines Phenyl-Radikals, so muss es zwangsläufig auch zum Auftreten eines freien Acetoxyl-Radikals kommen. Zur Erklärung der starken Unterschiede, die in Verhalten und Lebensdauer zwischen den aus Diacetylperoxyd und Phenyl-diazo-acetat freigesetzten Acetoxyl-Radikalen zweifelsohne bestehen, könnte man den erstmals von FRANK u. RABINOWITCH (Lit. 42) beobachteten „Cage-Effekt“ heranziehen. Die bei Homolyse in flüssigem Medium gebildeten Radikale werden in einem aus Solvens-Molekülen gebildeten Käfig freigesetzt, dem sie nicht sofort enttrinnen können. Innerhalb des Lösungsmittelkäfigs besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit der Reaktion der beiden Radikale miteinander. So konnte z.B. SZWARC (Lit. 43) die Bildung von Äthan bei der thermischen Zersetzung von Diacetylperoxyd in Isooktan auf die Käfigwirkung der Lösungsmittelmoleküle zurückführen und damit einen neuen Beweis für die Bedeutung derartiger Nahwirkungen erbringen.

Bei der Homolyse des Phenyl-diazo-acetats würden Phenyl und Acetoxyl im Käfig gemeinsam freigesetzt. Das Phenyl-Radikal wird sich unverzüglich an das aromatische Solvens zur mesomeriestabilisierten Zwischenstufe anlagern. Die Umsetzung dieses Addukt-Radikals mit dem Acetoxyl innerhalb des Käfigs würde dann die bekannten Reaktionsprodukte, Diaryl und Essigsäure ergeben.



Freilich bedarf es dabei der Annahme, dass das Acetoxyl-Radikal nicht ganz so instabil ist, wie man bisher vermuten musste, sondern dass es beständig genug ist, um kurze Zeit „warten“ zu können.

Ähnlich liegen die Dinge beim Benzoylperoxyd. Wenn man HAMMOND (Lit. 44) folgt und eine primäre Dissoziation in zwei Benzoyl-Radikale annimmt, dann muss die Decarboxylierung eines dieser Radikale den einleitenden Schritt bilden.

Das entstehende Phenyl reagiert sofort mit dem aromatischen Lösungsmittel; dem zweiten Benzoxyl fällt dann wieder die Rolle zu, das Addukt-Radikal innerhalb des Käfigs zu dehydrieren. Dass das Benzoxyl spontan in Phenyl übergeht, bedeutet nicht unbedingt, dass ersteres Radikal noch labiler ist. Einer Dissoziation in zwei Moleküle kommt stets eine günstigere Entropietönung zu; ausserdem tritt das energiearme Bindungssystem des Kohlendioxyds als Spaltstück auf. Die Mesomerie zwischen zwei energiegleichen Grenzformeln vermag das Benzoxyl zu stabilisieren:



Für das Phenyl lässt sich dagegen keine entsprechende Stabilisierung voraussehen.

Das Schicksal der Benzoxyl-Radikale scheint im übrigen in starkem Masse vom jeweiligen Reaktionsmedium abhängig zu sein. Während es in normalen, einkernigen Benzol-Derivaten hauptsächlich unter CO_2 -Entwicklung zur Bildung von Benzoesäure und Diarylkörper kommt, können reaktionsfähigere Solventien, wie z.B. verschiedene Naphthalin-Derivate (Lit. 52) oder auch höhere aromatische Kohlenwasserstoffe (Lit. 53) bevorzugt benzoxyliert werden; statt zur Phenylisierung kommt es vorwiegend zur Bildung von Benzoesäure-estern.

Wohl zu unterscheiden davon ist die Bildung von Phenyl-benzoat, die als Nebenreaktion beim Zerfall von BP in den meisten Solventien auftritt. Vielleicht darf man in diesem Ester das Ergebnis einer Vereinigung von Phenyl und Benzoxyl im Lösungsmittelkäfig sehen.

Die erwähnte Benzoxylierung der höheren Aromaten fügt sich zwanglos in das Gesamtbild ein. Wenngleich Konkurrenzkonstanten der Phenylisierung nur noch für Naphthalin und dessen Methyl-Derivate gemessen wurden (Lit. 40), ist die grössere Bereitschaft der kondensierten Aromaten zur radikalischen Substitution unverkennbar. Diese Aromaten werden so reaktiv, dass die unmittelbare Anlagerung des reaktionsträgen Acyloxyls mit dessen Decarboxylierung konkurriert. Auch hier dürfte das zweite Acyloxy das Wasserstoffatom des Addukt-Radikals übernehmen:



Die Bedeutung des Cage-Effektes für die Reaktionen höherer Diacylperoxyde konnte von GREENE (Lit. 54) durch Untersuchungen an intermediär gebildetem Hydratropyl-peroxyd gezeigt werden.

C. Phenylierung des Naphthalins

1. α, β -Verhältnis in Abhängigkeit vom Radikalgenerator

Versuche zur Phenylierung von Naphthalin in benzolischer Lösung mit Benzoylperoxyd und Nitroso-acetanilid wurden bereits von R. HUISGEN u. G. SORGE (Lit. 40) durchgeführt. Da diese Autoren jedoch auf eine rein präparative Aufarbeitung und Trennung der Reaktionsprodukte angewiesen waren, mussten relativ hohe Fehlergrenzen in Kauf genommen werden. Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses der Phenyl-naphthaline gelang durch Abtrennung der β -Komponente als Komplex-Verbindung mit 2,4,7-Trinitro-fluorenon. Die Zusammensetzung des Phenyl-naphthalin-Gemisches ergab sich so zu 83% α - und 17% β -Verbindung. HUISGEN u. SORGE führten auch Phenylierungen von 2-Methyl-, 2,6-Dimethyl- und 2-Äthoxy-naphthalin durch. Die Aufarbeitung der komplexen Reaktionsgemische erwies sich wieder als sehr schwierig. Bei der Einwirkung von NAA auf 2,6-Dimethyl-naphthalin konnten 1-, 3- und 4-Phenyl-2,6-dimethyl-naphthalin isoliert werden, wobei die Menge des 1-Isomeren bei weitem überwog; die Phenylierung des 2-Äthoxy-naphthalins führte vorwiegend zur Bildung von 1-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin, doch konnten daneben auch noch 3-, 6- und ein nicht identifiziertes x-Phenyl-äthoxy-naphthalin erhalten werden.

Mit dem wertvollen Hilfsmittel der IR-Analyse sollte die Orientierung bei der Arylierung des Naphthalins erneut untersucht werden. Die Beschränkung der Isomerenzahl auf nur zwei versprach besonders einfache Verhältnisse.

Die Phenylierung des Naphthalins wurde zunächst in benzolischer Lösung vorgenommen. Aus den durch Eintragen des jeweiligen Radikalgenerators in ein Gemisch der beiden Komponenten gewonnenen Reaktionslösungen wurde nach Abziehen des Lösungsmittels überschüssiges Naphthalin im Vakuum abdestilliert. Nach Umkristallisieren des Destillats aus Methanol wurde die Endmutterlauge mit den höhersiedenden Anteilen vereinigt und schliesslich das Gemisch der Phenyl-naphthaline gleichfalls durch Vakuum-Destillation gewonnen. Die IR-Bestimmung der Phenyl-naphthaline wird weder durch restliches Naphthalin, noch durch das bei der Phenylierung von Benzol entstandene Diphenyl oder das bei PATM-Ansätzen auftretende Triphenylmethan gestört. Es bedurfte daher keiner scharfen Fraktionierung, die stets die Gefahr von Verlusten im Phenyl-naphthalin-Anteil in sich schliesst.

Eingeschlepptes Acetanilid wurde durch saure Verseifung abgetrennt, ebenso erfolgte die Entfernung von Benzoesäure und Benzoe-estern bei den BP-Ansätzen in der üblichen Weise.

Die Ergebnisse der Versuche zur Naphthalin-Phenylierung in benzolischer Lösung sind in Tab. 3 zusammengestellt. Fehlergrenze der Isomerenbestimmung $\pm 1\%$.

Tabelle 3

Phenylierung des Naphthalins in Benzol

Phenyl-generator	Reaktions-Temp. • C	mMol Phenyl-generator	Mol Naphthalin	Mol Benzol	Molverhältnis Phenylgen. : Naphth.	% -Gehalt der Phen.naphth. Fraktion	Ausbeute % d. Th.	Phenyl-naphthaline	
								α -%	β -%
PATM	45	120	1.2	3.0	1 : 10	32.9	47.	79.8	20.2
NAA	25	115	0.25	2.7	1 : 2.2	79.9		79.5	20.5
NAA	25	129	1.2	3.0	1 : 9.2	88.6	49	79.1	20.9
BP	80	120	1.2	3.0	1 : 10	81.2	26	81.2	18.8

Benzoxylierung von Naphthalin mittels BP: 76% α - und 24% β -Naphthol.

Da es bei dem mittels BP erhaltenen Phenyl-naphthalin-Gemisch zu einer Beeinträchtigung der IR-Analyse durch Störbanden kommt, sind die dort erhaltenen Ergebnisse weniger zuverlässig.

Wie nunmehr zu erwarten, erwies sich also auch das Isomerenverhältnis der Phenyl-naphthaline als unabhängig vom Radikalgenerator. Das Ergebnis der Versuche darf als weitere Bestätigung des im vorhergehenden Kapitel diskutierten Mechanismus gewertet werden. Bei Benzoylperoxyd wird die Phenylierung von einer Benzoxylieierung des Naphthalins begleitet. Eine Untersuchung der dabei nach Verseifung anfallenden Naphthole zeigt, dass auch den Benzoyloxy-Radikalen kein grösseres Auswahlvermögen als den Phenyl-Radikalen zukommt. Dieser Mangel an Selektivität vermag den radikalischen Charakter der Substitution **wirkungsvoll zu belegen**.

II. Lösungsmittelabhängigkeit des α , β -Verhältnisses

Überraschende Ergebnisse traten bei der Einwirkung von NAA auf Lösungen von Naphthalin in einer Reihe organischer Solventien auf: Das Isomerenverhältnis der Phenyl-naphthaline erwies sich als abhängig vom jeweils verwendeten Lösungsmittel!

Die Beobachtung dieses auffallenden Phänomens geht bereits auf HUISGEN u. SORGE (Lit. 40) zurück. Während bei der Phenylierung in benzolischer Lösung das Isomerenverhältnis 83% α - und 17% β -Verbindung betrug, wurden bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel 72% α - und 28% β -Phenyl-naphthalin erhalten. Die Überprüfung und Erweiterung dieser Befunde mittels verbesserter Analysenmethode zeitigte die in Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnisse.

Eine theoretisch befriedigende Erklärung der Befunde steht noch aus; eine Beziehung zur Polarität des Lösungsmittels ist nicht zu erkennen. Jedenfalls deutet diese auffallende Abhängigkeit vom Solvens auf eine Wechselwirkung des phenylierenden Agens mit dem Lösungsmittel hin, die man als Solvation oder Bildung von Molekül-Komplexen auffassen mag. Die Annahme einer bevorzugten Einbeziehung des α -Isomeren in die hochmolekularen Teere bietet keine Erklärungsmöglichkeit, da der β -Phenyl-naphthalin-Gehalt der Ausbeute nicht unbedingt umgekehrt proportional ist.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische folgte dem schon früher gegebenen Schema. Ein allenfallsiger Angriff der Phenyl-Radikale auf das Lösungsmittel wurde dabei nicht untersucht.

In Tab. 4 sind der besseren Vergleichsmöglichkeit wegen auch die mit Benzol als Lösungsmittel durchgeführten Ansätze nochmals mitaufgenommen.

Tabelle 4

Phenylierung von Naphthalin mit NAA in verschiedenen Solventien

Fehlergrenze der Isomerenbestimmung $\pm 1\%$

Lösungsmittel	mMol NAA	Mol Naphthalin	Mol Lösungs- mittel	Molverhältnis NAA : Naphthalin	%-Gehalt der Phenyl-naphth. - Fraktion	Ausbeute % d. Th.	Phenyl-naphthaline α -% β -%
Äthylchlorid	183	1.8	6.35	1 : 9.8	95.9	63	83.5 16.5
Aceton	132	1.2	3.4	1 : 9.1	87.2	50	81.3 18.7
Benzol	115	0.25	2.7	1 : 2.2	79.9		79.5 20.5
Benzol	129	1.2	3.0	1 : 9.2	88.6	49	79.1 20.9
Dimethyl-formamid	105	1.0	2.5	1 : 9.5	88.0	34	75.9 24.1
Cyclohexan	231	1.2	6.9	1 : 5.2	87.6	13	72.1 27.9
Pyridin	120	0.25	2.75	1 : 2.1	95.4	19	70.7 29.3
Pyridin	130	1.2	3.0	1 : 9.2	96.0	49	71.6 28.4

III. Die Konkurrenzkonstante Benzol/Naphthalin

1. Bestimmung mittels Isotopen-Verdünnungsmethode

War in den bisherigen Versuchen nur die Konkurrenz der einzelnen Kernstellungen ein und desselben Molekel um das attackierende Phenyl-Radikal beachtet worden, so sollte nunmehr die intermolekulare Konkurrenz verschiedener Aromaten um das Phenyl gemessen werden. Im Falle einer den untersuchten Radikalgeneratoren gemeinsamen Zwischenstufe, eben der des Phenyl-Radikals, dürfte mit einer in allen Fällen gleichen Konkurrenzkonstante gerechnet werden.

Schon HUISGEN u. SORGE (Lit. 40) bemühten sich um die Konkurrenzkonstante Benzol/Naphthalin. Die dort geübte quantitative Aufarbeitung kann jedoch trotz des grossen Müheaufwandes nicht als befriedigend gelten. Nach mehrmaliger Kristallisation der Hauptmenge des Naphthalins wurde der Rest aus der bereits Diphenyl und Phenyl-naphthalin enthaltenden Zwischenfraktion als Pikrat abgetrennt. Nach Entfernung überschüssiger Pikrinsäure und Destillation wurde das Diphenyl vorsichtig aus Methanol kristallin abgeschieden. Obwohl die grossen Lösungsmittelmengen der Aufarbeitung über eine Kolonne destilliert wurden, lassen sich Verluste an Diphenyl nicht vermeiden. Bei mehreren Versuchen fanden HUISGEN u. SORGE für die Konkurrenzkonstante die Werte 31, 23 und 18. Bei der Trennung von Testgemischen ähnlicher Zusammensetzung konstatierte O. EHRMANN (Lit. 38) beträchtliche Verluste an Diphenyl; die Phenyl-naphthaline wurden dagegen vollständig erfasst.

Leider vereitelt die unterschiedliche Flüchtigkeit der Komponenten eine glatte Trennung der Phenylierungsprodukte von den Ausgangsstoffen. Der grosse Naphthalin-Überschuss verbietet die IR-Bestimmung des Diphenyls im Gemisch. Allein die Isotopen-Verdünnungsmethode ist zur Lösung des vorstehenden Problems geeignet. Für wertvolle Vorarbeit, vor allem die Darstellung von ^{14}C -markiertem Diphenyl betreffend, bin ich Herrn Dr. F. JAKOB (Lit. 41) zu grossem Dank verpflichtet.

Die Reaktionsgemische wurden nach beendigter Zersetzung des Radikalgenerators noch vor der Aufarbeitung mit einer abgewogenen Menge ^{14}C -markierten Diphenyls von bekannter Aktivität versetzt. Die Aufarbeitung folgte weitgehend dem früher skizzierten Schema, nur wurde nach dem Umkristallisieren des Rohnaphthalins und Vereinigung der Mutterlauge mit den höher siedenden Anteilen durch Vakuumdestillation eine aus restlichem Naphthalin und Diphenyl bestehende Fraktion abgetrennt, das Naphthalin wie oben als Pikrat gefällt und das verbleibende Rohdiphenyl nach erneuter Destillation durch

wiederholtes Umlösen aus Methanol in analysenreinem Zustand erhalten. Es genügt in diesem Falle, nur einen Bruchteil des gebildeten Diphenyls zu isolieren, um dann durch erneute Aktivitätsbestimmung die Gesamtausbeute ermitteln zu können. Die Nassverbrennung der organischen Substanzen sowie die Aktivitätsbestimmung mit dem Vibrating-Reed-Electrometer finden sich im Versuchsteil beschrieben. Das Ausmass der Phenyl-naphthalin-Bildung wurde nach quantitativer Erfassung durch Destillation wieder mit Hilfe der IR-Analyse ermittelt.

Tabelle 5 (s. S. 21) bietet einen Überblick über die durchgeführten Versuche. Wegen der bereits erwähnten Beeinträchtigung der spezifischen α - und β -Bande durch höhermolekulare Anteile wurde bei den BP-Ansätzen lediglich die Gesamtmenge an Phenyl-naphthalin bestimmt.

2. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die für PATM und NAA errechneten Konkurrenzkonstanten stimmen im Rahmen der Fehlergrenze überein. Mit 14 ist diese Konstante allerdings, wie erwartet, kleiner als der früher diskutierte Wert. Immerhin erweist sie sich im Vergleich mit den übrigen auf Benzol als Einheit bezogenen Konkurrenzkonstanten der Tab. 1 als recht gross. Nitrobenzol und Diphenyl, die sich bislang als der radikalischen Substitution besonders zugänglich erwiesen, haben Konkurrenzkonstanten von 4.0. Die Annelierung weiterer aromatischer Kerne ist also vorteilhafter als jegliche Substitution des Benzols. Offensichtlich ist lediglich die Zahl der Grenzformeln des Addukt-Radikals entscheidend, nicht aber deren Qualität. Bei der elektrophilen aromatischen Substitution ist es umgekehrt, was zu wesentlich ausgeprägteren Orientierungsphänomenen führt.

Die für BP als Radikalgenerator gemessenen Konkurrenzkonstanten von 11.1 und 10.0 erscheinen um einen ausserhalb der Versuchsfehler liegenden Betrag vermindert. Es erhebt sich deshalb die Frage, ob man für BP doch mit einem von den beiden anderen Fällen abweichenden Mechanismus zu rechnen hat.

Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhang die bereits länger bekannte Tatsache (Lit. 40), dass es gerade bei der Phenylierung von Naphthalin mit BP zur Bildung einer auffallend grossen Menge eines gelben Nachlaufs kommt, der nach SORGE (Lit. 40) grössere Mengen von Diphenyl-naphthalinen enthält. Allerdings bedeutet diese Betrachtung lediglich eine Verschiebung des Problems auf die Frage, warum gerade bei BP als Radikalquelle die Weiterphenylierung der Phenyl-naphthaline einen solch breiten Raum einnimmt.

Tabelle 5

Konkurrenzphenylierung Benzol/Naphthalin

Radikal - generator	Reakt. - Temp. °C	mMol Radikal - generator	Mol Naphthalin	Mol Benzol	%-Gehalt der Ph. -naphth. - Fraktion	Ph. -naphth. - Ausbeute, %	Diphenyl - Ausbeute, %	Konkurrenz - Konstante	Phenyl -naphthaline α - %	β - %
PATM	45	60	0.6	1.8	37.2	63	14	13.65	78.4	21.6
NAA	25	60	0.6	3.6	67.5	47	19	14.65	80.4	19.6
NAA	25	60	0.6	1.8	74.0	51	11	14.1	80.4	19.6
BP	80	60	0.6	1.8	57.3	27	7	11.1		
BP	80	90	0.9	2.7	55.4	27.5	8	10.0		

Einen Ausweg würde die Annahme bieten, dass bei den BP-Ansätzen ein Teil des auftretenden Diphenyls ohne Beteiligung des Lösungsmittels direkt aus dem Radikalgenerator gebildet wurde. Dass die thermische Zersetzung von BP zur Bildung von Diphenyl führen kann ist bekannt (Lit. 47, 71, 72). So unterscheidet DIETRICH (Lit. 72) zwischen zwei Reaktionsmechanismen bei der Zersetzung von Benzoylperoxyd: Eine thermische Spaltung, die beim Erhitzen in reinem Zustand oder auch in Gegenwart von Lösungsmitteln in einer Stahlbombe, sowie beim Eintragen der Verbindung in hochsiedende Lösungsmittel wie z.B. Nitrobenzol oder Xylol eintreten kann, wobei die Diphenyl-Ausbeute zwischen 35 und 50% liegen soll. Die übliche Zersetzung unter Angriff auf das Lösungsmittel soll vor allem bei Temperaturen unter 100° zum Zuge kommen. In mittleren Temperaturbereichen scheint es nun zu einer Realisierung beider Möglichkeiten nebeneinander zu kommen. So sollen bei der Zersetzung von Benzoylperoxyd in siedendem Toluol neben Methyl-diphenylen immerhin noch um 40% Diphenyl gebildet werden.

Theoretisch wäre eine solche Diphenyl-Bildung als Resultat einer Käfig-Rekombination plausibel; sie bietet eine Analogie zur oben erwähnten Entstehung des Phenyl-benzoats. Neben der Vereinigung zweier Phenyl-Radikale lässt sich auch bei der höheren Temperatur eine zweite Möglichkeit voraussehen:

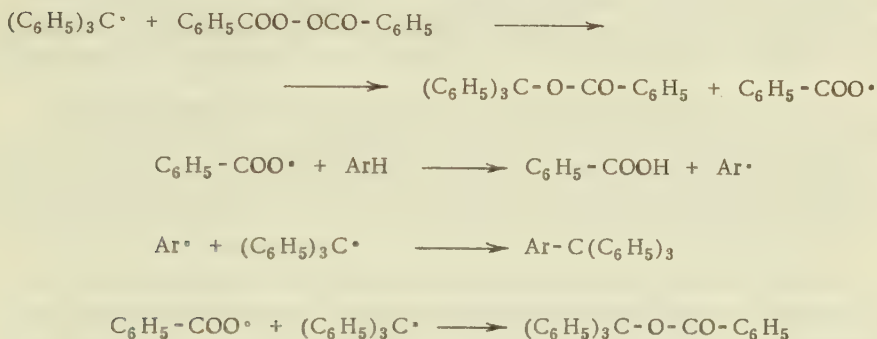


Auffallend ist allerdings, dass dieses 1925 von W. DIETRICH konstatierte Phänomen einer Diphenyl-Bildung ohne Beteiligung des Lösungsmittels später nicht mehr beobachtet, bzw. beachtet worden ist. Es müsste in die vor allem von D. H. HEY u. Mitarb. ausgeführten Konkurrenzphenylierungen mit Benzol als zweiter aromatischer Verbindung und Bezugssubstanz als Störquelle eingehen.

Eine solche teilweise direkte Bildung des Diphenyls aus BP vermöchte die im System Benzol/Naphthalin auftretende Diskrepanz in der Konkurrenzkonstante zu erklären. Die Hauptreaktion würde in Übereinstimmung mit den beiden anderen Radikalgeneratoren dem normalen radikalischen Reaktionsweg folgen. Legt man eine Konkurrenzkonstante von 14.0 zugrunde, so würden etwa 27% des vorhandenen Diphenyls direkt aus dem Radikalgenerator gebildet werden.

Es wird weiterer Versuche bedürfen, um die Existenz einer direkten Bildungsmöglichkeit des Diphenyls sicherzustellen. Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, dass die Phenylierung mit BP wirklich einen anderen Verlauf nimmt, wenngleich die Orientierungsregeln unabhängig vom Phenylgenerator sind.

Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die von H. WIELAND u. Mitarb. (Lit. 39), sowie von G. S. HAMMOND et al. (Lit. 69) studierte gemeinsame Einwirkung von Triphenyl-methyl und BP auf aromatische Lösungsmittel. Da die Umsetzung schon bei Raumtemperatur erfolgt, muss ihr ein Kettenzerfall des BP zugrundeliegen. Die Bildung von Trityl-benzoat, Aryl-triphenylmethan und Benzoesäure kann man formal beschreiben:



Das Ausbleiben der Decarboxylierung und der völlig andersartige Angriff des Benzoxyls auf ArH erscheinen schwer mit dem oben diskutierten normalen Schema der Phenylierung mittels freier Radikale vereinbar. G. S. HAMMOND gibt zur Deutung die Anregung, dass vielleicht die meisten Reaktionen der Radikale in Lösung „concerted“ sind. Die Homolyse des Neutralkmoleküls erfolgt dabei im synchronen Angriff zweier Radikale. Mit dem Wechsel in der Natur der Radikale kann es sehr wohl zu einer Umstimmung im „verabredeten“ Angriff auf das Neutralkmolekül kommen. Diese Hypothese fand auch in kinetischen und präparativen Untersuchungen von Inhibitor-Wirkungen im Laboratorium von G. S. HAMMOND Bestätigung.

So attraktiv diese Arbeitshypothese auch ist, vermag sie doch nicht alle Schwierigkeiten zu lösen. Bei der normalen Phenylierung unterliegt der H-Acceptor der Variation. Obwohl Triphenyl-methyl, Acetoxyl und Benzoxyl als H-Acceptoren in Raumbedarf und elektronischen Eigenschaften verschieden sind, sind dennoch die Verhältnisse der o-, m- und p-Phenylierung von substituierten Benzolen recht weitgehend vom Phenyl-Generator unabhängig. Vor allem bei der o-Substitution sollte man durch den Raumanspruch des H-Acceptors bedingte Abweichungen erwarten.

Von Unterschieden in den Reaktionen der zerfallsfähigen Phenylverbindungen wird weiter unten noch die Rede sein. Man sieht allerdings gegenwärtig noch

keine eindeutige Möglichkeit der experimentellen Entscheidung pro oder contra den Vielzentrenprozess von HAMMOND.

D. Phenylierung des Cumols

Phenylradikale vermögen sich nicht nur an den aromatischen Kern anzulagern, sondern auch aliphatisch gebundenen Wasserstoff an sich zu reißen. Die Einwirkung radikalischer Agenzien auf Alkylbenzole bietet die Möglichkeit, die Konkurrenz dieser beiden Reaktionstypen an ein und demselben Modell zu studieren.

Cumol erschien besonders geeignet; die starke Stabilisierung des Cumyl-Radikals durch Benzyl-Mesomerie und Hyperkonjugation erlaubt eine relativ leichte Abspaltung des tertiären Wasserstoffs. Die Cumyl-Radikale vermögen „aufeinander zu warten“ und das wohlkristallisierte „Dicumyl“ = 2,3-Diphenyl-2,3-dimethyl-butan zu liefern.

Während die oben beschriebenen Phenylierungen des Chlorbenzols und Naphthalins für einen prinzipiell gleichartigen Reaktionsablauf unabhängig vom Phenyl-Generator sprachen, traten beim Zerfall dieser Agenzien in Cumol sehr erhebliche Unterschiede auf. Teilweise waren die Reaktionsgemische so komplex, dass eine vollständige Auflösung nicht gelang. Es bedarf wohl eines ungebührlich grossen experimentellen Aufwandes, um die Reaktionsprodukte vollständig zu erfassen.

I. Benzoylperoxyd als Radikalgenerator

BP wurde durch chargenweises Eintragen in einen grossen Überschuss des aromatischen Solvens bei 80° zur Zersetzung gebracht. Dem Abziehen überschüssigen Cumols folgte die Entfernung freier Benzoesäure und die alkalische Verseifung des Esteranteils. Die weitere Aufarbeitung erfolgte dann wie üblich.

Reaktionsprodukte: Im Vorlauf der Cumol-Fraktion konnte Benzol nachgewiesen werden. Untersuchung der rohen Benzoesäure zeigte einen Gehalt an p-Phenyl-benzoesäure; nach den zweifelsohne vorhandenen beiden anderen Isomeren (Lit. 22, 25) wurde nicht gefahndet. Ein bei der abschliessenden Vakuumdestillation erhaltener Vorlauf enthielt α -Methyl-styrol, β -Cumyl-alkohol und etwas Acetophenon. Die Hauptfraktion bestand vorwiegend aus Dicumyl, isomeren Phenyl-cumolen, sowie etwas Diphenyl. Ein zäher gelber Nachlauf wurde nicht weiter untersucht. Die Menge des schwarzen Teerrückstands war auffallend gering.

Die Identifizierung der verschiedenen Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Teilweise gelang auch die präparative Isolierung und

Charakterisierung durch Derivatbildung. Eine quantitative Bestimmung mittels IR-Analyse war jedoch bis jetzt erst bei einem Teil der Komponenten möglich; so scheiterte z.B. die Ermittlung des o-Phenyl-cumol-Gehaltes.

II. Nitroso-acetanilid als Radikalgenerator

Trockenes NAA wurde in einem grossen Überschuss des aromatischen Solvens bei verschiedenen Temperaturen unter Rühren zur Zersetzung gebracht; bei der Aufarbeitung wurde die Acetanilid-Verseifung meist in alkalischem Medium vorgenommen.

Reaktionsprodukte: Wie bei den BP-Ansätzen konnte auch hier die Anwesenheit von Benzol, α -Methyl-styrol, Acetophenon, Dicumyl, Phenyl-cumolen und Diphenyl festgestellt werden. Die Bildung von α -Cumyl-alkohol ist wahrscheinlich, aber noch nicht definitiv bewiesen. Ferner konnten Phenyl-acetat und p-Terphenyl nachgewiesen werden.

III. Phenyl-azo-triphenylmethan als Radikalgenerator

Im Anschluss an den Zerfall des Radikalgenerators in überschüssigem Cumol gelang die Abtrennung der Hauptmenge Triphenylmethan durch Behandlung mit Methanol. Jedoch scheiterten Versuche, auch die in Lösung verbliebenen Anteile zu entfernen; Testversuche zeigten, dass bei der Einwirkung von heisser $2n$ HNO_3 die Phenyl-cumole teilweise zu Phenyl-benzoesäuren aufoxydiert werden.

Neben den üblichen Produkten der PATM-Zersetzung wurden wieder Methylstyrol, Phenyl-cumole und Diphenyl nachgewiesen. Dagegen konnten bis jetzt keinerlei Anzeichen für das Auftreten von Dicumyl festgestellt werden.

Die bis jetzt vorliegenden Daten der Versuche sind in Tab. 6 (s. S. 26) zusammengestellt.

Fehlergrenzen der Isomerenbestimmung: BP = $\pm 2\%$; NAA und PATM: $\pm 5\%$; bei den Dicumylwerten der NAA-Ansätze muss u.U. wegen des Auftretens von Störbanden mit noch grösseren Fehlergrenzen gerechnet werden.

Tabelle 6

Phenylierung von Cumol

Radikal-generator	Reakt.-Temp. °C	mMol Radikal-generator	Mol Cumol	Molares Verhältnis	Relative Ausbeute bez. auf m-Phenyl-cumol $\equiv 1$ Dicumyl p-Ph.-cumol $\equiv 1$	Ausbeute, % d. Th. Dicumyl +) m + p-Phenyl-cumol ++)
BP	80	250	2.5	1 : 10	3.9	34
BP	80	150	7.5	1 : 50	5.65	57
NAA	25	207	10.0	1 : 48.3	1.15	4.8
NAA	25	181	1.75	1 : 9.7	1.45	5
NAA	5	155	3.0	1 : 19.4	1.55	3.9
NAA	80	187	11.5	1 : 61.5	1.1	5.2
NAA	80	182	4.2	1 : 23.2	1.9	10
NAA	80	228	7.25	1 : 31.8	2.05	5.4
PATM	45	100	1.0	1 : 10	-	-
PATM	45	100	5.0	1 : 50	-	-
PATM	80	100	2.5	1 : 25	-	-

+) = 1 Mol Dicumyl / 2 Mol Radikalgenerator.

++) = 1 Mol Phenyl-cumol / Mol Radikalgenerator.

IV. Literaturangaben über die Phenylierung des Cumols

Die Phenylierung des Cumols wurde bereits in verschiedenen Arbeitskreisen bearbeitet. Die vorliegenden Ergebnisse sollen im folgenden kurz zusammengefasst werden.

DANNLEY u. Mitarb. (Lit. 25) untersuchten die Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Cumol. Nach Angabe der Autoren kam es dabei zu 33% zu Seitenkettenangriff unter Bildung von Dicumyl. Das Isomerenverhältnis der Phenylcumole betrug 10% o-, 60% m- und 30% p-Verbindung.

RONDESTVEDT u. BLANCHARD (Lit. 24) bedienten sich verschiedener Radikalgeneratoren. Das molare Verhältnis Phenylierungsmittels : Cumol betrug 1 : 23-36.

Bei Verwendung von Benzoylperoxyd betrug das Ausmass des Seitenkettenangriffs 59%, die Ausbeute an Dicumyl 62-68%, die an Phenyl-cumolen 27-28% d.Th., unter der Annahme, dass pro Mol Radikalgenerator 1 Mol Phenyl-cumol, bzw. 0.5 Mol Dicumyl gebildet werden können. Das Gemisch der Phenyl-cumole zeigte die Zusammensetzung 29% o-, 50% m- und 21% p-Verbindung.

Mit Nitroso-acetanilid kam es zu 50.5% zu Seitenkettenangriff, die Ausbeuten an Dicumyl bzw. Phenyl-cumolen betrugen 34-42% bzw. 22-24% d.Th. Zusammensetzung des Isomerengemisches: 26% o-, 53% m- und 21% p-Phenyl-cumol.

Bei Verwendung von Phenyl-dimethyl-triazen als Radikalquelle belief sich das Ausmass des Seitenkettenangriffs auf 48%, die Ausbeuten an Dicumyl und Phenyl-cumolen erreichten 32 bzw. 20% d.Th. Das Phenyl-cumol-Gemisch zeigte die Zusammensetzung 25% o-, 48% m- und 27% p-Verbindung. Am auffallendsten an den Ergebnissen RONDESTVEDTs sind die zum Teil ungewöhnlich hoch erscheinenden Ausbeuten. Interessant ist auch das Absinken des Seitenkettenangriffs von 59% bei BP bis zu 48% bei Phenyl-dimethyl-triazen.

Berechnet man wie in Tab. 6 auch bei RONDESTVEDT die Relativ-Ausbeuten an Dicumyl, bezogen auf m-Phenyl-cumol = 1, so erhält man für die BP-Versuche 2.8 und 3.0, für die mit NAA durchgeführten Ansätze 1.8 und 2.0. Allerdings sollen sämtliche Dicumyl-Ausbeuten Mindestwerte darstellen, da sie sich lediglich auf isoliertes Material beziehen.

Die Phenylierung von Cumol mit BP wurde auch von HEY u. Mitarb. (Lit. 55) untersucht. HEY beobachtete neben Dicumyl und Phenyl-cumolen auch die Bildung von Benzol und Acetophenon. Das Ausmass des Seitenkettenangriffs betrug 60.5%, das Phenyl-cumol-Gemisch zeigte die Zusammensetzung 31% o-, 42% m- und 27% p-Verbindung.

Auch wenn man von den stark abweichenden Ergebnissen DANNLEYs absieht, scheinen doch die Untersuchungen RONDESTVEDTs für eine gewisse Abhängigkeit des Reaktionsgeschehens vom Radikalgenerator hinzuweisen, obwohl die Unterschiede nicht so deutlich ausgeprägt sind, wie bei den in Tab. 6 zusammengestellten eigenen Ergebnissen.

Kurz erwähnt werden sollen auch noch die von EHRMANN (Lit. 38) zur Phenylierung von p-Cymol durchgeführten Untersuchungen. Bei Verwendung von BP als Radikalgenerator wurde neben α ,p-Dimethyl-styrol und (vermutlich) Phenyl-cymolen auch Dicymyl in einer Ausbeute von 7% d.Th. isoliert. Da EHRMANN auf rein präparative Aufarbeitung angewiesen war, stellt dieser Wert eine Mindestausbeute dar.

Bei Phenylierung mittels NAA betrug die Ausbeute an Phenyl-cymolen 12% d.Th., dagegen konnte kein Dicymyl entdeckt werden, obwohl in einem Testversuch die weitgehende Wiedergewinnung des zugesetzten Dicymyls möglich war. Auch α -p-Dimethyl-styrol fehlte unter den Reaktionsprodukten, doch konnte als vermutliches Folgeprodukt dieser Verbindung α -p-Dimethyl-stilben in 8% Ausbeute isoliert werden. Die Entstehung dieses Körpers wurde auf eine Umsetzung nach dem Prinzip der MEERWEIN-Reaktion (Lit. 77, 78, 79) zurückgeführt. Die bemerkenswerte Bildung von p-Terphenyl in einer Ausbeute von 5-21% wird von EHRMANN auf Radikalreaktion in der Schmierphase des Reaktionsgemisches zurückgeführt.

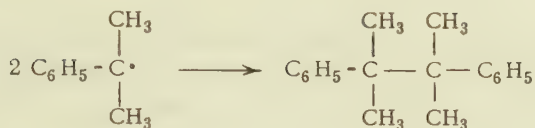
V. Diskussion der Versuchsergebnisse

1. Kernphenylierung

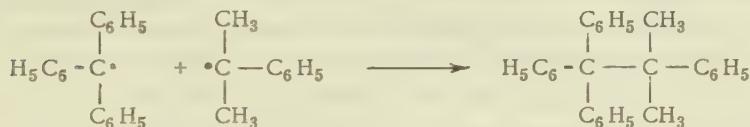
Normale Kernphenylierung des Cumols führt zu den isomeren Phenyl-cumolen. Wenn auch infolge der misslungenen Bestimmung der o-Verbindung noch keine definitiven Angaben über die Zusammensetzung des Isomerengemisches gemacht werden können, so scheint doch die weitgehende Konstanz des m/p-Verhältnisses wieder für eine vom Radikalgenerator unabhängige Zusammensetzung zu sprechen.

2. Seitenkettenangriff

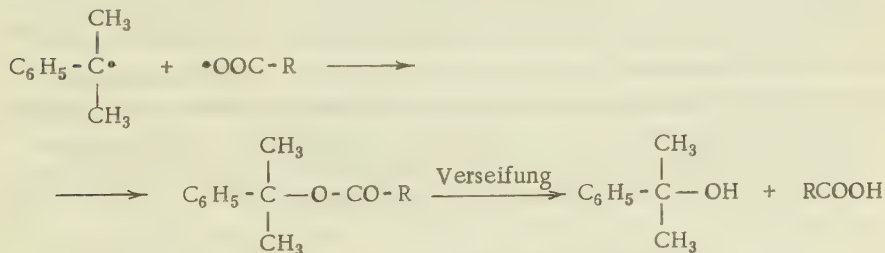
Bei der Deutung der „normalen“ radikalischen Phenylierung (vgl. S. 13) wurde dem Phenyl die aktive Rolle, der Angriff auf das aromatische Solvens, zugeschrieben. Die Dehydrierung des Primäraddukts durch das zweite Radikal führte dann zu den jeweiligen Reaktionsprodukten. Bei Gültigkeit dieses Schemas auch für den Seitenkettenangriff sollte sich das Verhältnis von Kern- : Seitenkettenreaktion als unabhängig vom Radikalgenerator erweisen.



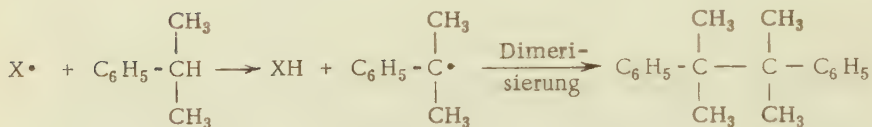
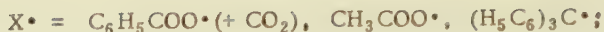
Wie Tab. 6 zeigt, wurden jedoch sehr grosse Diskrepanzen beobachtet. Zwar mag man das völlige Fehlen von Dicumyl bei den mit PATM durchgeführten Ansätzen auf ein Abfangen primär gebildeter Cumyl-Radikale durch das in relativ hoher Konzentration vorhandene Triphenyl-methyl zurückführen, doch ergaben sich noch keine Anhaltspunkte für das Auftreten dieser Verbindung.



Ausserdem erscheint es nicht sehr wahrscheinlich, dass eine derartige Reaktion der normalen Dimerisierung der Cumyl-Radikale vollständig den Rang ablaufen sollte. Schliesslich kommt es auch bei den beiden anderen Radikalgeneratoren zu analogen Abfang-Reaktionen. So muss man die Bildung von α -Cumylalkohol folgenden Umsetzungen zuschreiben:



Diese Befunde legen den Schluss nahe, dass dem „zweiten“ Radikal eine aktive Rolle beim Seitenkettenangriff zuzuschreiben ist, z.B. nach folgendem Schema:



Diese Deutung stände vor allem auch nicht in Widerspruch zu der bis jetzt so erfolgreichen These eines Phenyl-Radikals als einer allen untersuchten Reaktionen gemeinsamen Zwischenstufe. Das stark stabilisierte Triphenyl-methyl-Radikal ist dann einer derartigen Reaktion offenbar nicht mehr fähig.

HEY (Lit. 55) lehnt allerdings dieses eben diskutierte Schema ab, da die von ihm bei der Einwirkung von BP auf Äthylbenzol und Cumol erhaltenen Benzoesäure-Ausbeuten nicht genügten, um die Bildung der beobachteten Menge Diphenylbutan bzw. Dicumyl zu erklären. Die Ergebnisse der eigenen Versuche liessen keine klare Entscheidung zu.

Im Gegensatz zur Kernphenylierung scheint übrigens beim Seitenkettenangriff auch die Reaktionstemperatur eine grössere Rolle zu spielen: So berichtet RONDESTVEDT (Lit. 24), dass bei der Phenylierung von Toluol mit BP bei einem während der ganzen Reaktionszeit unterhalb 25° gehaltenen Ansatz kein Dibenzyl aufzufinden war, im Gegensatz zu den bei höherer Temperatur durchgeführten Umsetzungen. Auch die Zunahme der Dicumyl-Ausbeute mit steigender Temperatur bei den mit NAA durchgeführten eigenen Versuchen mag in dieser Richtung interpretiert werden. Allerdings gelang es auch bei tiefen Temperaturen nicht, die Dicumyl-Bildung vollständig zu unterdrücken.

3. Dehydrierung des Cumols zu α-Methyl-styrol

Bei der Bildung von α-Methyl-styrol kann man an einen „verabredeten“ Angriff eines Phenyl- und Acyloxyl-Radikals im Lösungsmittelkäfig auf eine Cumol-Molekel unter gleichzeitiger Bildung von Benzol denken:



Ob Triphenyl-methyl einer derartigen Reaktion noch fähig ist, sei dahingestellt. Zwar mag es auch im Laufe der Aufarbeitung zu teilweiser Dehydratisierung von Cumylalkohol kommen, doch kann es sich dabei nicht um den einzigen Bildungsweg handeln. Bei den mit BP durchgeführten Ansätzen könnte auch Autoxydation eine Rolle spielen, doch wird diese Deutung bei NAA und PATM recht unwahrscheinlich, da es durch die Stickstoffentwicklung zur Ausbildung einer Schutzatmosphäre kommt. Da das Auftreten von Cumylalkohol, Methyl-styrol und Acetophenon unter den Zersetzungsprodukten von Cumylhydroperoxyd bekannt ist (Lit. 73, 76), wurde bei einem Probeansatz Cumol 10 Std. bei 80° der Einwirkung eines Sauerstoffstroms ausgesetzt, ohne dass jedoch die Aufarbeitung zur Auffindung der fraglichen Verbindungen führte. Allerdings darf dabei nicht übersehen werden, dass Radikale die Autoxydationskette zu zünden vermögen.

4. Weitere Reaktionsprodukte

Die Bildung von Diphenyl kann auf die Weiterphenylierung primär gebildeten Benzols (s.o.) zurückgeführt werden. Allerdings überrascht die doch recht erfolgreiche Konkurrenz, die das Benzol dem in sehr grossem Überschuss vorhandenen Cumol zu bieten vermag, obwohl nach HEY et al. (Lit. 55, 24, 25) dem Benzol eine etwas grössere Reaktivität gegenüber radikalischem Angriff zukommt.

Bei den mit BP durchgeführten Ansätzen mag man auch an direkte Diphenyl-Bildung aus dem Radikalgenerator in der auf S. 22 geschilderten Weise denken.

Die Bildung von Phenyl-acetat bei den NAA Ansätzen findet eine einfache Deutung durch Radikal-Kombination im Rahmen des Lösungsmittelkäfigs.

Die Entstehung von Acetophenon wird von HEY (Lit. 55) auf Autoxydation zurückgeführt. Allerdings kann diese Annahme noch nicht als bewiesen gelten.

Das Auftreten von Terphenyl ist wohl auf Weiterphenylierung von Diphenyl zurückzuführen. Ob die Entstehung dieser Verbindung wie von EHRMANN (Lit. 38) für den analogen Fall des p-Cymols angenommen, in der Schmierphase stattfindet, sei dahingestellt.

Mit der Zahl der bis jetzt nachgewiesenen Komponenten ist die Skala der Wechselwirkungsmöglichkeiten der verschiedenen, im Reaktionsgemisch vor-

handenen Partner noch nicht erschöpft. So könnte es (vgl. EHRMANN, Lit. 38) durch MEERWEIN-Phenylierung von α -Methyl-styrol noch zur Bildung von α -Methyl-stilben kommen. Wenn auch die Entstehung von Diphenylmethan im Zuge der Phenylierung von Toluol noch umstritten ist (Lit. 25; 24, 55), erscheint doch die Bildung von 2,2-Diphenyl-propan durch Kombination von Cumyl- und Phenyl-Radikalen im Lösungsmittelkäfig als durchaus möglich. Allerdings konnten beide Verbindungen unter den Produkten der Cumol-Phenylierung noch nicht nachgewiesen werden.

Der Bildungsmechanismus der zahlreichen Reaktionsprodukte zeigt, dass die Entstehung nahezu aller der erwähnten Verbindungen unmittelbar oder mittelbar mit dem Schicksal des Phenyl-Radikals verknüpft ist, so dass eine befriedigende Auswertung der Ansätze ihrer aller quantitative Bestimmung erfordern würde. Infolge der Bandenarmut mancher Spektren und vielfach starker Verunreinigung der zu untersuchenden Proben erwies sich jedoch auch die IR-Analyse in manchen Fällen als undurchführbar. Im übrigen weist das Auftreten einiger Banden unbekannter Herkunft auch noch auf die Entstehung nicht identifizierter Verbindungen hin.

Es ist jedenfalls ganz deutlich, dass die Phenylierung des Cumols noch eine Reihe ungelöster Probleme bietet. Offensichtlich ist die „klassische“ Theorie, die die beobachteten Reaktionen auf das Spiel freier Radikale zurückführt, nicht in der Lage, alle beobachteten Erscheinungen befriedigend zu deuten. Da eine zweite Theorie, die eine „Verabredung“ der Radikale vor der Homolyse forderte (Lit. 34), inzwischen als widerlegt betrachtet werden darf, muss man wohl an einen posthomolytischen, gemeinsamen Angriff der freigesetzten Radikale im Sinne von HAMMOND (Lit. 69) denken.

Allerdings darf nicht übersehen werden, dass die ganze Diskussion eines möglichen Mechanismus in Anbetracht der sehr geringen Ausbeuten bei den mit NAA und PATM durchgeführten Ansätzen eine gewisse Problematik mit sich bringt. Die Möglichkeit einer selektiven Einbeziehung primärer Reaktionsprodukte in die hochmolekularen Schmierstoffe kann nicht definitiv ausgeschlossen werden, obwohl das bis jetzt vorliegende Material für einen rein statistischen Einbau zu sprechen scheint.

E. Phenylierung des Diphenylmethans

Die mit Diphenylmethan durchgeführten Versuche konnten wegen analytischer Schwierigkeiten nicht erfolgreich zum Abschluss gebracht werden.

Auch bei Diphenylmethan kann es sowohl zu Kern- als auch zu Seitenkettenangriff kommen; die Reaktionsprodukte sind dementsprechend Benzyl-diphenyle und Tetraphenyl-äthan, das seine Entstehung einer Dimerisierung intermediär gebildeter, sehr stark resonanzstabilisierter Diphenyl-methyl-Radikale verdankt.

Die Aufarbeitung der mit BP durchgeführten Ansätze nahm den gewohnten Weg: Abtrennung der Benzoesäure, alkalische Esterverseifung, Vakuumdestillation unveränderten Diphenyl-methans und schliesslich, nach Ausfällen der Hauptmenge Tetraphenyl-äthan mit Hilfe von Äther, wiederholte Vakuum-Fraktionierung des Rückstandes.

Die IR-Analyse stellt bei all ihrer Bedeutung doch keinen analytischen „Stein der Weisen“ dar; ihre erfolgreiche Anwendung bei stark komplexen Reaktionsgemischen bedarf wenigstens einer gewissen präparativen Aufarbeitung. Leider erwiesen sich nun diese präparativen Möglichkeiten in vorliegendem Falle als sehr beschränkt. Starkes „Schmieren“ des Siedepunktes verhinderte eine vernünftige Fraktionierung und die sehr hoch liegenden Destillationstemperaturen der zu bestimmenden Reaktionsprodukte liessen – bei der Notwendigkeit einer quantitativen Erfassung – keine genügende Abtrennung störender hochmolekularer Anteile zu. Auch der ultraviolette Spektralbereich bot keine Vorteile in der quantitativen Analyse.

Nach den in der Zwischenzeit bei der Phenylierung von Cumol gemachten Erfahrungen wird es auch hier zur Entstehung einiger weiterer Reaktionsprodukte kommen. So sollte es durch Kombination von Diphenyl-methyl- mit Benzoxyl-Radikalen zur Bildung eines Esters kommen, der nach Verseifung zum Auftreten von Diphenyl-carbinol führen würde. Auch die Entstehung von Diphenyl erscheint als durchaus wahrscheinlich.

Tabelle 7

Tetraphenyl-äthan-Ausbeuten

Radikal-generator	mMol Radikal-generator	Mol Diphenyl-methan	Molares Verhältnis	Ausbeute Tetraphenyl-äthan, % d. Th.
BP	200	1.6	1 : 8	53
BP	200	2.0	1 : 10	58.6
BP	200	2.0	1 : 10	60.2
BP	200	2.0	1 : 10	61.5
BP	200	2.0	1 : 10	59.8
NAA	131	1.32	1 : 10	7.3 ⁺⁾
NAA	148	1.5	1 : 10	8.1 ⁺⁾
NAA	52	2.5	1 : 48	15.0
NAA	249	6.7	1 : 27	13.7

Die Ausbeuten beziehen sich lediglich auf isoliertes Produkt.

⁺⁾ = Reaktion unter ungenügender Kühlung.

Interessant ist jedenfalls die aus Tabelle 7 ersichtliche Tatsache, dass BP wie bei den Cumol-Versuchen den Seitenkettenangriff im Vergleich zu NAA stark zu begünstigen scheint.

Für die Ausbeuten an Benzyl-diphenylen liegen keine Daten vor.

F. Phenylieierung des Benzotrichlorids

Die Untersuchung wurde nach einigen Probe-Ansätzen zugunsten geeigneter erscheinender Systeme abgebrochen. Die hauptsächlichsten Reaktionsprodukte sind Phenyl-benzotrichloride und Tolan-tetrachlorid (= 1,2-Diphenyl-1,1,2,2-tetrachlor-äthan), welches durch Dimerisierung der bei Seitenketten-Angriff entstehenden, resonanzstabilisierten $C_6H_5CCl_2$ -Radikale gebildet wird.

Schwierigkeiten machte die schonende Hydrolyse der Phenyl-benzotrichloride und die quantitative Erfassung der dabei gebildeten Phenyl-benzoesäuren, sowie vor allem die Reinigung der sehr stark durch Schmierer verunreinigten Tolan-tetrachlorid-Lösungen. Jedenfalls waren die nach DANNLEYs mitunter etwas allzu glatt und optimistisch anmutender Vorschrift (Lit. 59) erzielten Fortschritte sehr wenig befriedigend. Leider waren auch zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen unsere IR-spektroskopischen Methoden noch nicht genügend ausgearbeitet, um eine erfolgreiche Anwendung zu gewährleisten.

G. Zur Zersetzung von Nitroso-acetanilid in Benzol in Gegenwart von Jod

Bei Verwendung von Benzol als aromatischem Reaktionspartner wird die normale Kernphenylieierung stark zurückgedrängt, als Haupt-Reaktionsprodukt wird Jodbenzol in guter Ausbeute erhalten. Das IR-Spektrum zeigt eine $C=O$ -Bande bei 5.7μ , die an die Entstehung von Phenyl-acetat denken lässt. Recht auffallend war auch die Bildung eines als bräunlicher Niederschlag auftretenden explosiven Körpers, bei dem es sich um ein Benzol-diazoniumsalz, vermutlich Jodat oder Perjodid (Lit. 90) handelt. Die ursprüngliche Arbeitshypothese, es handle sich um Phenyl-jodoso-acetat, entstanden durch Abfangen der Acetoxyl-Radikale durch primär gebildetes Jodbenzol, konnte nicht bestätigt werden. So gelang es nicht, die fragliche Verbindung auch bei der Zersetzung von NAA in Jodbenzol bzw. in Benzol in Gegenwart von Jod und Wasser, aufzufinden.

Bemerkenswert ist auch das deutliche Ansteigen der CO_2 -Ausbeute bei der Zersetzung in Gegenwart von Jod. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 8 kurz zusammengestellt.

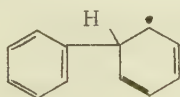
Tabelle 8

Zersetzung von NAA in Benzol in Gegenwart von Jod

mMol NAA	mMol Jod	Mol Benzol	Molares Verhältnis NAA : Jod : Benzol	Ausbeute Diphenyl % d.Th.	Ausbeute Jodbenzol % d.Th.	Ausbeute Essigsäure % d.Th.	Ausbeute CO ₂ % d.Th.
58	87	4.5	1 : 1.5 : 7.8	16	57.5		
197	250	9.0	1 : 1.3 : 4.6	16	66		
120	118	4.5	1 : 1 : 3.75			80	
70	146	5.6	1 : 2.1 : 8.0	13.3	71.3	67.3	
70	146	5.6	1 : 2.1 : 8.0	14.6	79.6	69.8	
70	-	5.6	1 : - : 8.0	67.8	-	99	
70	-	5.6	1 : - : 8.0	69.5	-	98.4	
29	61	2.4	1 : 2.1 : 8.1				9.5
26	61	2.4	1 : 2.4 : 9.3				7.7
29	-	2.4	1 : - : 8.1				0.75

Wie Tabelle 8 zeigt, kann die Übereinstimmung der bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Werte noch nicht recht befriedigen. Ob man die auftretenden Differenzen der unterschiedlichen Aufarbeitung (präparativ bzw. IR-Analyse) oder verschiedenem molaren Verhältnis der Reaktionspartner zu schreiben darf, sei dahingestellt. Jedenfalls genügen die bis jetzt vorliegenden Daten noch nicht, um die zugrundeliegenden Gesetzmässigkeiten völlig zu erfassen.

Das Eingreifen des zugesetzten Jods in das Reaktionsgeschehen mag man sich analog zu dem von HAMMOND (Lit. 44) bei BP untersuchten Mechanismus, also unter Zwischenbildung von Acetyl-hypoiodit, vorstellen. Allerdings gelang es in vorliegendem Falle nicht, die zu Diphenyl führende normale Arylierungs-Reaktion völlig zu unterdrücken. Die gesteigerte Decarboxylierungstendenz der Acetoxyl-Radikale liesse sich auch auf ein einfaches Abfangen der Phenyl-Radikale durch das in recht hoher Konzentration vorhandene Jod erklären, wodurch das Acoxyl im Lösungsmittelkäfig seines normalen Reaktionspartners, des Intermediär-Radikals beraubt wäre. Ob die Phenyl-acetat-Ausbeute aus-



reicht, um die COO-Bilanz zusammen mit den für Essigsäure und Kohlendioxyd gefundenen Werten auf 100% abzurunden, wurde noch nicht untersucht.

Die Entstehung der explosiven Diazonium-Verbindung muss wohl auf die intermediäre Bildung von Diazoniumjodid zurückgeführt werden. Zu dieser kann es durch Reaktion von gebildetem Jodwasserstoff mit Phenyl-diazo-acetat kommen, obwohl man sich rein theoretisch auch eine zweistufige Homolyse des Radikal-Generators und Abfangen der dann in geringer Konzentration vorhandenen, instabilen $C_6H_5-N=N\cdot$ -Radikale durch Jod-„Radikale“ vorstellen könnte.

H. Zum Zerfall des Phenyl-azo-triphenylmethans in Pyridin

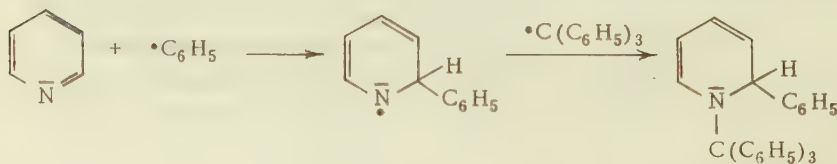
I. Konstitutionsermittlung und Synthese der 213°-Verbindung

Bei der Einwirkung von PATM auf Pyridin isolierten HUISGEN u. NAKATEN (Lit. 29), sowie später HEY u. Mitarb. (Lit. 11) neben Phenyl-pyridinen in 20.5% Ausbeute eine kristallisierte Verbindung vom FP 213° und der Zusammensetzung $C_{30}H_{23}N$, vermutlich also ein Trityl-substituiertes Phenyl-pyridin. Die Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung versprach einen interessanten Einblick in den Mechanismus des Substitutionsschrittes bei radikalischen Phenylierungen.

HEY konnte auf Grund vergleichender IR-spektroskopischer Untersuchungen wahrscheinlich machen, dass spezifisch α -Phenyl-pyridin in die fragliche Verbindung eingebaut wird. Das α - : β - : γ -Verhältnis bei der Phenylierung des Pyridins mit PATM stimmt nur dann mit dem anderer Phenylgeneratoren überein, wenn man die 213°-Verbindung der Bilanz des α -Phenyl-pyridins zuschlägt. Die Vermutung HEYs, dass es sich um p-(2-Pyridyl-)tetraphenyl-methan handle, erwies sich als unrichtig; das synthetisierte Produkt war nicht identisch.

Nun würde eine Tritylierung bereits fertig gebildeten α -Phenyl-pyridins im Phenylkern reichlich unmotiviert erscheinen. Angesichts der beachtlichen Konzentration an stabilem Triphenyl-methyl in der Zerfallslösung erscheint ein Abfangen des Phenyl-Primäraddukts als wahrscheinlicher. Wenn das Primärradikal der α -Phenyl-Addition den Tritylrest am Stickstoff aufnimmt, sollte 1-Trityl-2-phenyl-1,2-dihydro-pyridin mit der Formel $C_{30}H_{25}N$ entstehen.

Die Analysen der Verbindung mit Schmp. 213° stimmen besser auf die um 2 H ärmere Formel.



Bei der Mikrohydrierung mit Platinoxid in Eisessig wurden 3 Moläquivalente Wasserstoff aufgenommen. Dass nicht eine Hydrogenolyse des Trityls (Lit. 56) beteiligt sein kann, zeigt die Untersuchung des Hydrierungsproduktes. Triphenyl-methan wurde nicht gefunden; das IR-Spektrum zeigte eine Bande bei 3.0μ , die einer NH-Valenzschwingung zugeordnet werden muss. Hier liegt ein Beweis für die Substituentenfreiheit des Pyridin-Stickstoffs im 213° -Körper.

Auch vergleichende UV-spektroskopische Untersuchungen sprachen gegen die Annahme eines N-Trityl-dihydro-pyridin-Derivates. Wie Fig. 1 zeigt, unterscheidet sich das UV-Spektrum der 213° -Verbindung recht weitgehend von dem des zu Vergleichszwecken synthetisierten 1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydro-pyridins. Infolge fehlender Konjugation der Phenyl-Reste einer N-Trityl-Gruppe mit den beiden konjugierten Doppelbindungen eines Dihydro-pyridin-Derivates durfte erwartet werden, dass sich der Ersatz der N-Trityl durch eine N-Methyl-Gruppierung im Spektrum nicht wesentlich bemerkbar machen würde.

1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydro-pyridin wurde durch Umsetzung von N-Methyl-pyridinium-jodid mit Phenyl-Li dargestellt und zeigte das für Dihydro-pyridine zu erwartende Verhalten.

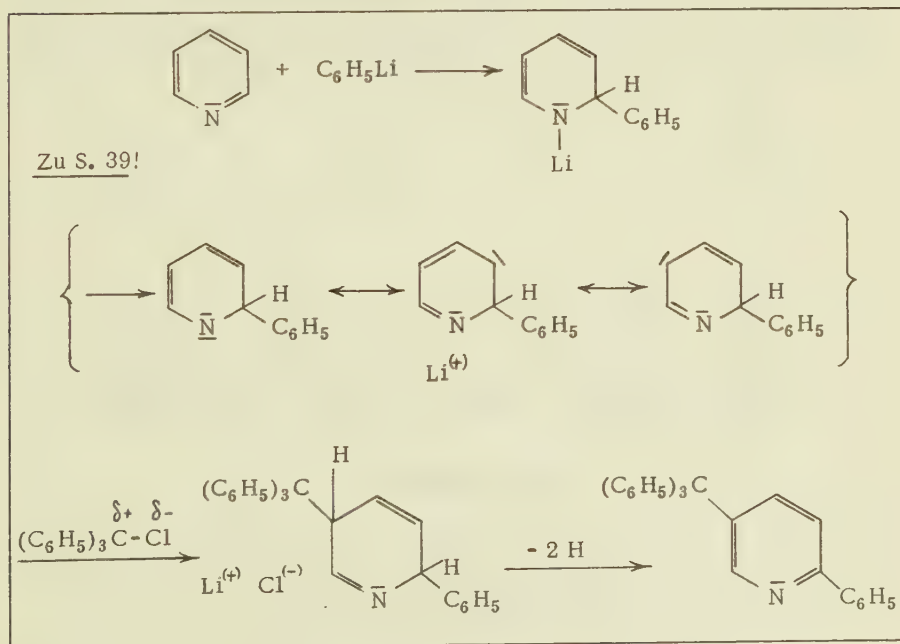
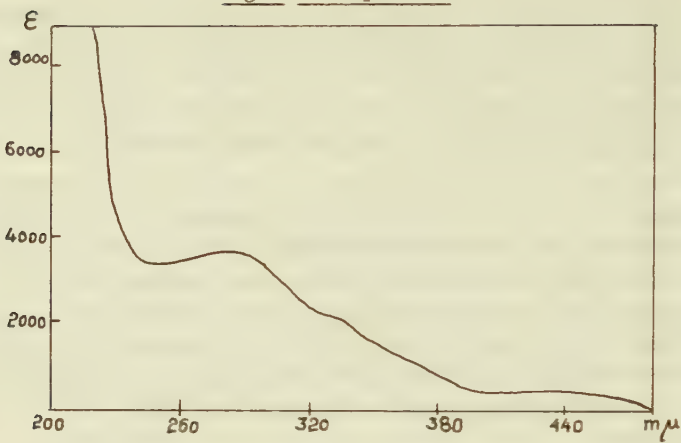
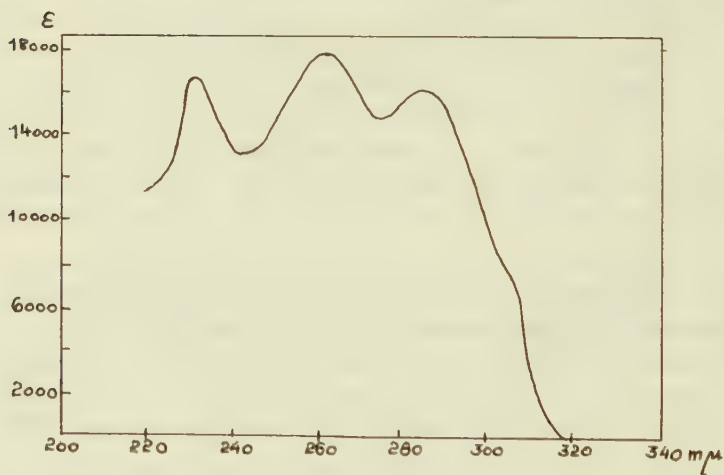


Fig. 1 UV-Spektren



1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydropyridin

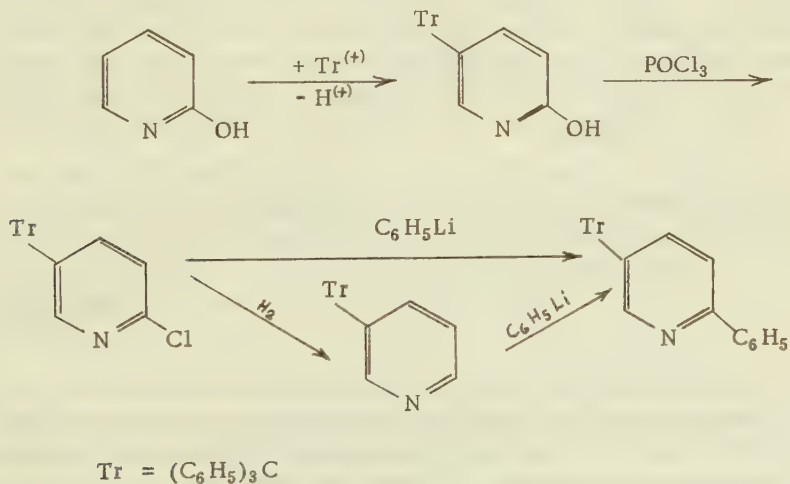


213*-Verbindung

2-Phenyl-pyridin (Lit. 112)

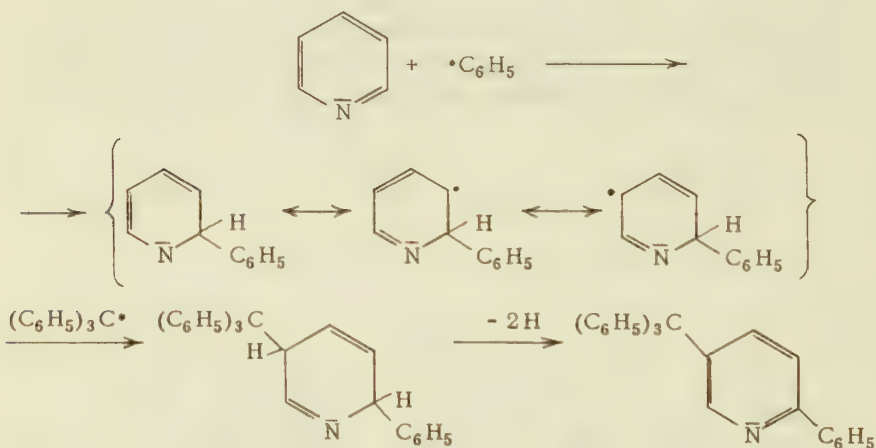
Obwohl die Möglichkeit eines Dihydro-Derivates somit ausschied, erbrachte eine auf 1-Trityl-2-phenyl-1,2-dihydro-pyridin gerichtete Synthese ein positives Ergebnis. Die Umsetzung des nach ZIEGLER (Lit. 57) bei der Einwirkung von Phenyl-Li auf Pyridin erhaltenen Additionsproduktes mit Trityl-chlorid führte zwar hauptsächlich zur Bildung von α -Phenyl-pyridin und Triphenylmethan, doch konnte daneben in bescheidener Ausbeute auch die gesuchte Verbindung vom Schmp. 213° isoliert werden. Wenn man Stellung 1 als frei von Substituenten betrachten muss, bleiben für die Tritylgruppe noch die Positionen 3 und 5. Eine Abwanderung des Tritylrestes vom Stickstoff an den benachbarten Kohlenstoff (Position 6) erscheint nämlich unter den milden Reaktionsbedingungen wenig wahrscheinlich. (Formel s. S. 37.)

Durfte der Eintritt des Tritylrestes in Stellung 3 schon aus sterischen Gründen als unwahrscheinlich betrachtet werden, so brachte eine weitere Synthese den schlüssigen Beweis für eine Trityl-Substitution in Position 5. Nach ADAMS (Lit. 58) wurde durch Einwirkung von Triphenyl-carbinol/ H_2SO_4 auf α -Pyridon 5-Trityl- α -pyridon dargestellt, das sich im Bombenrohr mit $POCl_3$ zu 2-Chlor-5-trityl-pyridin umsetzen liess. Der nucleophile Austausch von Chlor gegen Phenyl mit Hilfe von Phenyl-Li führte dann zu 2-Phenyl-5-trityl-pyridin, das sich als identisch mit der gesuchten Verbindung vom FP 213° erwies. Auch die Umsetzung des durch Druckhydrierung aus 2-Chlor-5-trityl-pyridin zugänglichen 3-Trityl-pyridins mit Phenyl-Li führte wieder zu dem gesuchten Produkt.



Die erste Synthese ist aufschlussreich im Zusammenhang mit der Bildung des $213^\bullet$ -Körpers im Zuge der radikalischen Phenylierung. Erst die attraktive Möglichkeit, die anionische Ladung auf dem Stickstoff unterzubringen, gestattet eine nucleophile Substitution des Pyridinkerns. Auch wenn sich der grösste Teil der negativen Ladung auf dem N befindet, kann die nucleophile Aktivität der Positionen 3 und 5 die des Stickstoffs in der Reaktion mit Tritylchlorid übertreffen. Die natürlich physikalisch nicht sinnvolle Betrachtung der anionischen Zwischenstufe zeigt in den Carb-Anionen wesentlich basischere Strukturelemente als im Amid-Anion.

Wie kommt es nun zur Bildung des $213^\bullet$ -Körpers im Zuge der Zerfallsreaktion von PATM in Pyridin. Die α -Addition eines Phenyl-Radikals (in vorliegendem Falle) an den Pyridinkern führt zu einem Intermediär-Radikal, welches das ungepaarte Elektron in den Stellungen 1, 3 und 5 beherbergen kann. Auf dieser Stufe tritt dann eines der in relativ hoher Konzentration vorhandenen Trityl-Radikale in Stellung 5 ein, unter Bildung eines 2,5-Dihydro-pyridin-Derivates, dessen Dehydrierung zum aromatischen System im Zuge der Reaktion über viele Analogien verfügt.



Warum nimmt nicht die Position 1 das Trityl-Radikal auf. Vielleicht ist diese Addition reversibel, da der 1,2-Dihydro-Abkömmling sich nur zu einem Pyridinium-Kation, nicht aber zu einem neutralen Pyridin-Derivat dehydrieren lässt. Möglicherweise lassen aber auch sterische Gründe einen Einbau des sperrigen Tritylrestes in o-Stellung zur Phenylgruppe (Positionen 1 und 3) nicht zu.

Die Bildung des 2-Phenyl-5-trityl-pyridins auf dem skizzierten Reaktionsweg darf als hübscher Beweis für den Zwei-Stufen-Mechanismus der radikalischen Phenylierung betrachtet werden: Zunächst Anlagerung des attackierenden Radikals unter Bildung eines Zwischenproduktes mit ungerader Elektronenzahl, das bei der eben diskutierten Reaktion durch Trityl abgefangen wurde, und dann in zweiter Stufe Abspaltung von Wasserstoff unter Wiederherstellung eines normalen aromatischen Systems.

Die Teilnahme gerade des Triphenyl-methyl-Radikals an der untersuchten Reaktion erleichtert die Stufenfolge, da das stabile Trityl-Radikal ein normales aromatisches System nicht zu attackieren vermag. Allerdings ist ein Befund von H. WIELAND (Lit. 45) schwer zu deuten, der bei der Einwirkung von Benzoyl-azo-triphenylmethan auf Pyridin auch Trityl-pyridin unter den Reaktionsprodukten fand.

Die konstitutionelle Klärung des 213° -Körpers wirft mehrere neue, zunächst offene Fragen auf. Warum isoliert man beim Zerfall von PATM in Benzol nicht das p-Phenyl-tetraphenylmethan, bzw. dessen Dihydro-Derivat. Vielleicht wurde diese Verbindung in den hochsiedenden Anteilen übersehen. Die ohne Korrektur „stimmende“ o : m : p-Bilanz bei der Phenylierung von Chlorbenzol mit PATM (S. 12) lässt allerdings eine Störung des normalen substitutiven Ablaufs nicht voraussehen. Vielleicht ist das Phenyl-Pyridin-Primäraddukt energetisch begünstigt, gleich dem oben besprochenen Anion-Addukt. Die partielle RG-Konstante für die Pyridin- α -phenylierung ist mit 1.81 (Lit. 14) tatsächlich gegenüber der Benzol-Substitution erhöht. Aber auch das würde nicht schlüssig erklären, warum an die Stelle der üblichen H-Abgabe die Trityl-Anlagerung tritt. Unerklärt bleibt auch, warum auf die γ -Phenyl-Addition am Pyridin nicht auch eine Anlagerung des Trityls folgt.

Dass man nie quantitative und selten über 50% liegende Ausbeuten bei radikalischen Phenylierungen erhält, darf nicht übersehen werden. Vor allem die Konstitution der höhermolekularen Produkte dürfte aufschlussreich sein. Allerdings sind die Schwierigkeiten der Trennung und Reinigung sehr gross. Im vorliegenden Fall des 213° -Körpers unterstützt das hohe Kristallisationsvermögen die Isolierung.

II. Diskussion der IR-Spektren

1. 213° -Verbindung

Nach HEY (Lit. 11) spricht das Spektrum des 213° -Körpers für das Vorliegen eines p-disubstituierten Benzol-Derivates. Nachdem die Konstitution der frag-

lichen Verbindung nunmehr als geklärt betrachtet werden darf, soll gezeigt werden, dass auch das IR-Spektrum durchaus in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden steht. Da es sich bei dem 213[•]-Körper bereits um eine relativ komplizierte Verbindung handelt und das über die Zuordnung von Pyridin-Schwingungen vorliegende Material noch relativ gering ist, darf nicht erwartet werden, dass das IR-Spektrum eindeutige Beweise für die Position der Substituenten bietet; jedenfalls kann aber festgestellt werden, dass das IR-Spektrum mit der präparativ ermittelten Konstitution in Einklang zu bringen ist.

Das Spektrum des 213[•]-Körpers findet sich in Fig. 2. Zu Vergleichszwecken wurden auch die Spektren einer Reihe verwandter Verbindungen mitaufgenommen. Die in der Diskussion in Klammern angegebenen Wellenzahlen beziehen sich auf den lt. Literatur (Lit. 74) „zulässigen“ Streubereich für die in der betrachteten Zone für eine bestimmte Konstitution zu erwartenden Banden.

Die Anwesenheit und gegenseitige Lage von Substituenten in aromatischen Kernen lässt sich auf Grund bestimmter Banden in den Bereichen 1660-2000, 1000-1250 und 650-1000 cm⁻¹ ermitteln. Da bei der 213[•]-Verbindung die Banden in der Zone 1660-2000 cm⁻¹ nur sehr schwach ausgeprägt sind und die zwischen 1000 und 1250 cm⁻¹ auftretenden Banden ganz allgemein weniger charakteristisch sind, ist in vorliegendem Fall der Wagging-Bereich von 650-1000 cm⁻¹ von besonderer Bedeutung. Der wichtigste, die Frequenz der Banden bestimmende Faktor ist in diesem Bereich die Zahl der Wasserstoffatome des aromatischen Rings, die einander benachbart sind. Ein Pyridinkern verhält sich demnach in erster Näherung wie ein mono-substituiertes Benzol. Für die 213[•]-Verbindung dürfen also die einem 1,2,4-tri-substituierten Benzol (1 und 2 freie H-Atome) zuzuordnenden Banden, sowie die der Phenylreste erwartet werden.

Banden (cm⁻¹):

Um 3400: Nach COULSON (Lit. 75) besitzt Pyridin bei 3420 eine schwache Absorption; auch ein geringer Wassergehalt des KBr-Presslings erscheint möglich.

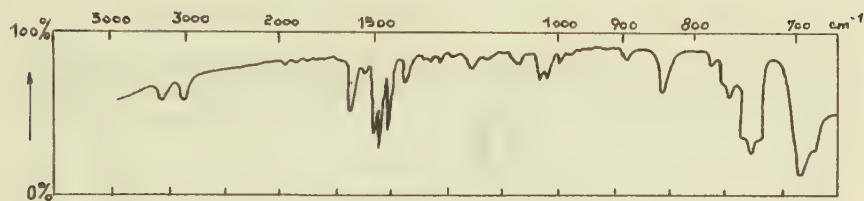
Im Bereich 1450-1600 finden sich die aromatischen C=C- und C=N-Schwingungen.

1000-1300: Wenig charakteristische C-H-Deformationsschwingungen, sowie Pyridin-Ringschwingung.

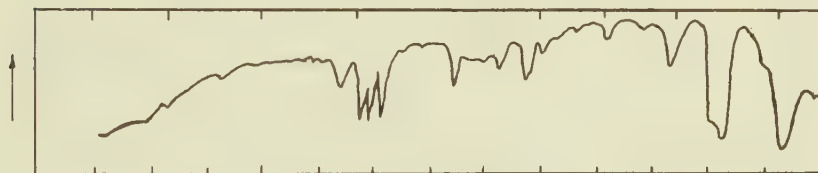
893: CH-Wagging-Schwingung des zwischen den Substituenten befindlichen einzelnen H-Atoms (900-860, mittelstark).

842: Wagging-Schwingung der beiden benachbarten H-Atome bei 1,2,4-tri-substituierten aromatischen Kernen (900-860).

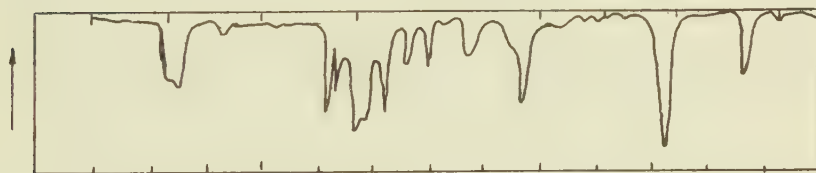
Fig. 2 IR-Spektren einiger Pyridin-Derivate



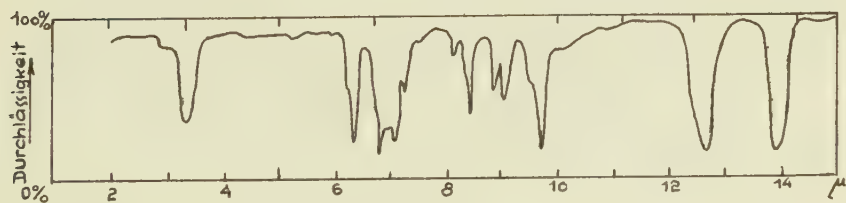
213*-Verbindung; Pressling



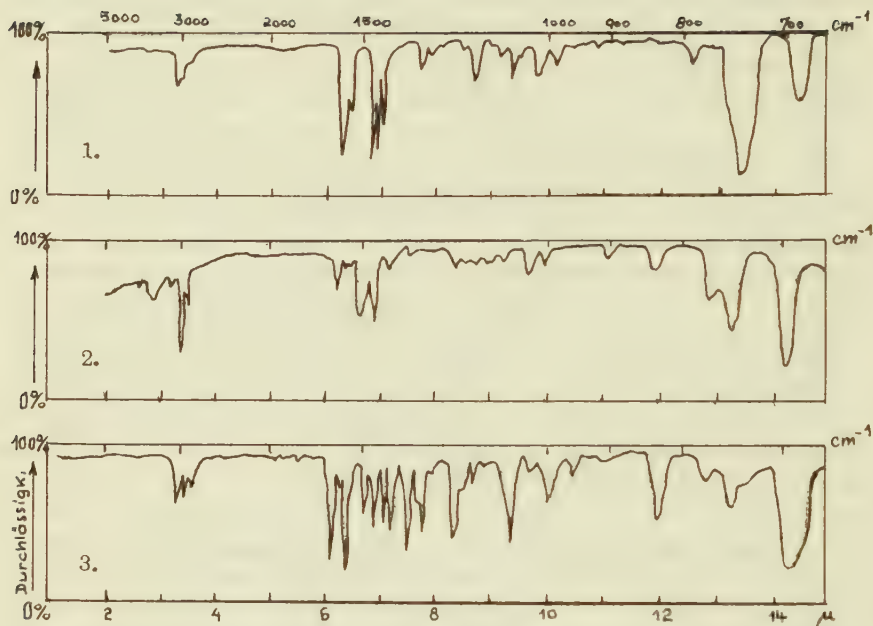
3-Trityl-pyridin; Pressling



2,5-Lutidin; Film



3-Picolin; Film



1. 2-Phenyl-pyridin; Film
2. 213^o-Verbindung, hydriert
3. 1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydropyridin; Film

783-763: Zuordnung noch nicht ganz klar; bei 1,2,4-substituierten Benzolen sollen mitunter schwächere Banden im Bereich 700-750 auftreten. Eine gewisse Verschiebung durch die Pyridin-Substituenten erscheint möglich.

752-735: CH-Wagging einfach-substituierter aromatischer Kerne (770-730, stark, schon durch geringe Änderungen der Molekular-Struktur starke Verschiebungen möglich; auch Pyridin-Derivate sollen im Bereich 732-710 absorbieren).

Um 700: Charakteristisch für mono-substituierte Benzolkerne (um 690, stark).

2. 3-Trityl-pyridin

Da auf die 5-Stellung der Trityl-Gruppe im Trityl-2-chlor-pyridin (und damit die 3-Stellung im Trityl-pyridin) von ADAMS (Lit. 58) nur auf Grund von Analogien zu der von anderen Gruppen bei der Substitution am α -Pyridon eingenommenen Position geschlossen wurde, soll auch das IR-Spektrum des 3-Trityl-pyridins kurz diskutiert werden. Zu erwarten ist eine Überlagerung der für mono- und 1,3-di-substituierte Benzolkerne zu erwartenden Banden.

Im folgenden wird nur der (charakteristische) Bereich des Wagging-Gebietes betrachtet.

895: CH-Wagging des „isolierten“ H-Atoms (900-860).

810: Charakteristisch für 1,3-substituierte Aromaten (750-810).

Um 750: Monosubstituierter aromatischer Kern (730-770).

715: Für 1,3-di-substituierte Aromaten ist eine mittelstarke Bande im Bereich 680-725 zu erwarten.

695: Charakteristisch für mono-substituierte Benzolkerne (um 690, stark).

Man darf also auf Grund des Spektrums annehmen, dass die ADAMSSche Konstitutionszuordnung richtig ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Reinigung und Darstellung einiger Ausgangsverbindungen

1.) Phenyl-azo-triphenylmethan: Darstellung nach (Lit. 7).

2.) Nitroso-acetanilid (Lit. 34, 36): 90 g Acetanilid wurden in einem Gemisch von 200 ml Eisessig und 200 ml Acetanhydrid unter Kühlung mit Eiswasser durch Einleiten Nitroser Gase nitrosiert. Das NO/NO_2 -Gemisch wurde durch Einwirkung einer Mischung von 100 Vol.-Teilen konz. Schwefelsäure und 3 Vol.-Teilen konz. Salpetersäure auf angefeuchtetes NaNO_2 (Saugflasche mit Tropftrichter) dargestellt und passierte eine mit Eisessig beschickte, gekühlte, und eine zweite, leere Waschflasche. Die Nitrosierung wurde so lange fortgesetzt, bis die Reaktionsmischung tief dunkelgrün geworden war und diese Färbung auch bei Unterbrechung des Gasstromes einige Minuten bestehen blieb. Die Nitroso-Verbindung wurde durch Einrühren in Eiswasser in Form gelber Kristalle ausgefällt und nach Absaugen und Waschen mit Eiswasser in einem vorgekühlten, an der Ölpumpe evakuierten Exsiccator über P_2O_5 im Eisschrank getrocknet. Das Trockenmittel wurde von Zeit zu Zeit erneuert. Unter diesen Bedingungen war die Verbindung einige Tage ohne wahrnehmbare Veränderung haltbar. Eine Probe des vollständig trockenen Produktes löst sich in Benzol ohne jede Trübung. Sämtliche Phenylierungsreaktionen wurden mit scharf getrockneten Präparaten durchgeführt.

Gehaltsbestimmung nach (Lit. 34).

3.) Benzoylperoxyd: Das käufliche Produkt wurde im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 scharf getrocknet. Gehaltsbestimmung durch Titration mit $\text{KJ}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Lit. 94).

4.) Die bei den Phenylierungsreaktionen als Lösungsmittel oder Reaktionspartner verwendeten Solventien wurden in der jeweils üblichen Weise, meist durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure und NaOH , gereinigt und nach scharfem Trocknen über eine Kolonne destilliert, gegebenenfalls i.V. oder unter Rückflussregelung. Nachtrocknung, soweit möglich, über Na -Draht. Bei dem zur Verwendung kommenden Petroläther handelte es sich, wenn nicht anders erwähnt, immer um die zwischen 40 und 80° siedende Fraktion.

5.) Naphthalin wurde durch Umlösen aus Methanol gereinigt. Das bei den Phenylierungsansätzen zurückerhaltene „Rein-Naphthalin“ wurde nach nochmaligem Umlösen wieder verwendet. Für die radioaktiv markierten Versuche wurden jedoch immer „frische“, noch nicht eingesetzte Präparate verwendet. In der gleichen Weise wurde auch das bei den ^{14}C -Ansätzen verwendete inaktive „Impf“-Diphenyl gereinigt.

6.) Reines, von Homologen freies Pyridin für die metall-organischen Umsetzungen wurde nach (Lit. 95) dargestellt.

7.) Triphenyl-chlormethan: (Lit. 107).

8.) Phenyl-Lithium: (Lit. 108)

9.) NOCl in Acetanhydrid: Darstellung nach (Lit. 109) durch Einwirkung von SO₂ auf rauchende HNO₃ (Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflusskühler!) unter intensiver Kühlung und Umsetzung der gebildeten Nitrosylschwefelsäure mit NaCl. Das entweichende NOCl wurde in gekühltem Acetanhydrid absorbiert.

B. Allgemeine Durchführung der Phenylierungsansätze

Sämtliche Versuche wurden mit gut getrockneten Agenzien unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente ein (gegebenenfalls Dreihals-) Schliffkolben. Bei den bei erhöhter Temperatur durchzuführenden Ansätzen (Rückflusskühler!) konnte das Reaktionsgemisch mit Hilfe einer Heizplatte mit angeschlossenem Energieregler im Ölbad auf konstanter Temperatur gehalten werden.

C. Darstellung reiner Vergleichsverbindungen für die IR-Analyse

1.) o-Chlor-diphenyl: Darstellung nach HEY (Lit. 64). Zur Reinigung wurde das orangefarbene Rohprodukt in Petroläther aufgenommen, wiederholt mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt und schliesslich i.V. destilliert. Weisse Kristalle, KP 131-132°/11 mm; FP 34°.

2.) m-Chlor-diphenyl: Darstellung nach HEY (Lit. 64). Reinigung wie oben. Fast farbloses Öl, KP 142-143°/11 mm.

3.) p-Chlor-diphenyl: Darstellung nach „Gattermann“ (Lit. 65). Nach Umlösen aus Methanol weisse Blättchen vom FP 78.5°.

4.) α-Phenyl-naphthalin: Kann nach WEISS u. WOIDICH (Lit. 66) dargestellt werden.

5.) β-Phenyl-naphthalin: Darstellung nach HEY (Lit. 68). Nach Umlösen aus Alkohol weisse Blättchen vom FP 102°.

6.) o-Benzyl-diphenyl.

a) o-Phenyl-benzamid: Nach SCHLENK (Lit. 67) wurden 18 g rohe o-Phenylbenzoesäure (Lit. 67) 2 Std. mit 90 ml Thionylchlorid gekocht, die Hauptmenge

SOCl_2 abdestilliert und der Rückstand unter Kühlung mit Eis/ NaCl und heftigem Rühren portionsweise in 220 ml konz. NH_3 -Lösung eingetragen. Nach Stehen über Nacht wurde abgesaugt und gründlich mit heissem Wasser gewaschen. Ausbeute an Rohprodukt = 17.1 g = 95.5% d.Th. Nach Umlösen aus Isopropanol 13.3 g farbloser, glänzender Nadelchen vom FP 173.5°.

b) o-Phenyl-benzonitril: 12.0 g o-Phenyl-benzamid wurden mit 14 g PCl_5 vermischt und auf dem Wasserbad leicht angewärmt. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wurde noch 1.5 Std. auf siedendem Wasserbad erhitzt, die Hauptmenge des entstandenen POCl_3 i.V. abgezogen und der Rückstand mit Eis versetzt. Die nach einiger Zeit auftretenden gelben Krusten wurden in Äther aufgenommen, das Lösungsmittel nach Waschen und Trocknen mit Na-Sulfat abgedampft und der Rückstand i.V. destilliert; KP 165.5-166°/11 mm, Ausbeute = 10.5 g, 96.3% d.Th. Das gelbe Öl erstarrte im Eisschrank zu einer fast farblosen Kristallmasse.

c) o-Phenyl-benzophenon: Zu einer in normaler Weise aus 2.2 g Mg und 9.3 ml Brombenzol in 20 ml abs. Äther hergestellten Grignardlösung wurde eine Lösung von 10.4 g o-Phenyl-benzonitril in 10 ml abs. Äther zugetropft und das Gemisch 4 Std. am Rückfluss gekocht, wobei das anfangs auftretende braune Öl bald in eine weisse Kristallmasse überging. Nach Stehen über Nacht wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und durch 50 ml frischen Äther ersetzt. Nunmehr wurde mit Eis und NH_4Cl zersetzt, die gelbe ätherische Lösung abgetrennt und die wässrige Phase nachgeäthert. Nach Waschen mit Wasser wurde der Äther abgezogen, das verbleibende gelbrote Öl mit einem Gemisch von 12 ml Aceton, 8 ml konz. HCl und 25 ml Wasser 6 Std. am Rückfluss gekocht und das gebildete braune Öl nach Stehen über Nacht in Äther aufgenommen. Nach Waschen mit verd. KOH und Wasser wurde getrocknet und der Äther abgezogen. Der gelbliche Rückstand erstarrt beim Anreiben mit Petroläther zu Kristallen vom FP 87° (Lit. 67 = 90°). Ausbeute 12.3 g = 82% d.Th. Gesamtausbeute des Syntheseweges o-Phenyl-benzoesäure $\rightarrow$ o-Phenyl-benzophenon = 52.5% (Lit. 67 = 43%).

d) o-Benzyl-diphenyl: Die folgende KISHNER-WOLFF-Reduktion wurde im Prinzip nach dem von HUANG-MINLON (Lit. 82) für andere Synthesen ausgearbeiteten Verfahren vorgenommen.

12.3 g rohes o-Phenyl-benzophenon wurden mit 60 ml Diglykol und 11 ml 80% Hydrazinhydrat bei einer Badtemp. von 155-165° 9 Std. gekocht. Das abgekühlte Gemisch wurde mit 15 g fein gepulvertem KOH versetzt, der offene Kolben langsam für 1 Std. auf 200° erhitzt und die Reaktion nach Aufsetzen eines Luftpumpens durch vierstündiges Kochen bei 220° zu Ende geführt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt, mit HCl angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand i.V. destilliert.

Das Destillat, KP der Hauptmenge 180-185°/11 mm, wurde in Petroläther aufgenommen und durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure entfärbt. Nach Waschen, Trocknen etc. wurde nochmals i.V. destilliert; KP 189.5-191°/11 mm, Ausbeute 10.2 g = 87.7% d.Th. fast farbloser Kristalle vom FP 51°. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol und Petroläther wurde das Produkt schliesslich in Form rein-weisser Nadeln vom FP 56.5-57° (Lit. 81 = 54°) erhalten. Die Verbindung neigt stark zur Bildung unterkühlter Schmelzen.

7.) m-Benzyl-diphenyl.

a) m-Brom-diphenyl: 123 g m-Brom-anilin wurden durch dreistündiges Kochen mit 89 g Acetanhydrid acetyliert, auf Eis gegossen und das abgesaugte Produkt aus verd. Alkohol umgelöst. FP 87.5°, Ausbeute 153 g. 153 g = 710 mm der Acetylverbindung wurden unter Zusatz von 40 g wasserfreiem K-Acetat in einem Gemisch von 900 ml Eisessig und 450 ml Acetanhydrid gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser in der bei der Darstellung von Nitroso-acetanilid beschriebenen Weise durch Einleiten Nitroser Gase nitrosiert. Dabei wurden nach 3 Std. nochmals 50 g K-Acetat zugegeben. Um eine Verarmung der Gase an NO₂ zu vermeiden, wurde gleichzeitig aus einer Pressluft-Bombe ein schwacher Luftstrom in die Reaktionslösung eingeblasen. Die Umsetzung war beendet, als die Farbe des Gemisches tief dunkelgrün geworden war und diese Färbung auch nach Unterbrechung des Gasstromes für einige Minuten bestehen blieb. Nach Einrühren in eine grössere Menge Eiswasser wurde die blassgelbe körnige Nitrosoverbindung abgesaugt und rasch mit Eiswasser gewaschen. Das noch feuchte Produkt wurde sofort in 2.5 Liter Benzol gelöst, die wässrige Phase im Scheidetrichter abgetrennt, die benzolische Lösung kurz mit etwas Na-Sulfat und K-Karbonat geschüttelt und nach Absaugen des Trockenmittels bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde überschüssiges Benzol abgezogen und der Rückstand i.V. destilliert. Das orangefarbene Destillat wurde durch mehrstündiges Kochen mit Alkohol/HCl von etwa noch vorhandener Acetylverbindung befreit, die Hauptmenge Alkohol über eine kleine Kolonne abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung nach Trennung der Schichten mit verd. HCl und Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels wurde erneut i.V. destilliert. Die von 150-190°/11 mm übergende Fraktion wurde nochmals fraktioniert und m-Brom-diphenyl im Bereich 160-165°/11 mm als gelbes Öl aufgefangen. Ausbeute = 69 g, 41.5% d.Th. Das geschilderte Verfahren folgt im wesentlichen einer Vorschrift von RONDESTVEDT bzw. DE TAR (Lit. 24), die jedoch die Nitrosierung mit Hilfe von NOCl durchführten.

b) m-Phenyl-benzophenon. In Anlehnung an eine Vorschrift von PILGRIM et al. (Lit. 70) wurde in einem mit Rührer, Kühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben unter Rein-Stickstoff durch langsames Zutropfen einer Lösung von 47 g m-Brom-diphenyl in 140 ml abs. Äther zu 5 g mit Jod aktiviertem Mg eine Grignardlösung hergestellt. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde schliesslich noch 3 Std. am Rückfluss gekocht. Unter Rühren und Spülen mit Reinstickstoff wurde eine Lösung von 14 g Benzonitril in 20 ml abs. Äther bei Raumtemperatur langsam zugetropft und schliesslich noch 12 Std. unter Rühren am Rückfluss gekocht. Nach Zersetzung mit Eis und NH_4Cl -Lösung wurde die organische Schicht abgetrennt, gewaschen, getrocknet und endlich das Lösungsmittel abgedampft. Das zurückbleibende Ketimin wurde durch 14stündiges Kochen mit einem Gemisch von 30 ml Aceton, 70 ml Wasser und 25 ml konz. HCl zersetzt, das dabei anfallende Öl in Äther aufgenommen, mit verd. KOH und Wasser gewaschen, getrocknet und schliesslich im Hochvakuum destilliert. Bei nochmaligem Fraktionieren wurden 30.8 g, 59.1% d.Th. (Lit. 70 = 46%) m-Phenyl-benzophenon erhalten; KP 170-175°/0.2 mm. Das gelbliche Öl erstarrte zu schwach gefärbten Kristallen.

c) m-Benzyl-diphenyl: 13.4 g rohes m-Phenyl-benzophenon wurden mit 15 ml 80proz. Hydrazinhydrat und 75 ml Diglykol 8 Std. auf 155-165° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 18 g gepulvertem KOH versetzt und der offene Kolben langsam auf 200° erhitzt. Nachdem 1 Std. bei dieser Temperatur belassen worden war und die heftige Gasentwicklung abgeklungen war, wurde die Umsetzung nach Aufsetzen eines Kühlers durch fünfständiges Erhitzen auf 215 bis 220° zu Ende geführt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach beim dem o-Benzyl-diphenyl beschriebenen Verfahren. Die gesuchte Verbindung wurde schliesslich als blassgelbes Öl vom KP 213-217°/11 mm erhalten; Ausbeute = 11.5 g, 90.5% d.Th. Nach erneutem Fraktionieren wurde bei 143°/0.15 mm ein nahezu völlig farbloses Produkt erhalten. Aufbewahrung unter Stickstoff im Dunkeln.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}$ (244.3)	Ber.	C	93.40	H	6.60
	Gef.	C	93.48	H	6.54

8. p-Benzyl-diphenyl:

a) p-Phenyl-benzophenon: Nach einer Vorschrift von LONG u. HENZE (Lit. 83) wurden 39.0 g = 250 mM Diphenyl mit 38.0 g = 270 mM Benzoylchlorid und 35.0 g = 260 mM AlCl_3 in 170 ml CS_2 nach dem Prinzip der Friedel-Crafts-Reaktion umgesetzt. Die Ausbeute an rohem p-Phenyl-benzophenon betrug 41.5 g = 65.3% d.Th. FP 101-102° (Lit. 83 = 106°)

b) p-Benzyl-diphenyl: 41.5 g = 160 mM p-Phenyl-benzophenon wurden mit 35 ml 80 % Hydrazinhydrat und 240 ml Diglykol 8 Std. auf 155-165° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 50 g gepulvertes KOH zugegeben und der offene Kolben allmählich auf 200° erhitzt. Nach Abklingen der heftigen Gasentwicklung wurde noch 1 Std. bei 200° belassen und nach vierstündigem Erhitzen auf 210 bis 220° (Kühler) in der bei der o-Verbindung beschriebenen Weise aufgearbeitet. Das durch Hochvakuumdestillation erhaltene Rohprodukt (35,3 g = 90% d.Th.) wurde durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure und mehrmaliges Umlösen aus Methanol noch weiter gereinigt. Schneeweiße Nadeln vom FP 87,5° (Lit. 81 = 85°).

9. o-Phenyl-cumol:

a) o-Nitro-cumol: (Lit. 84, 85) 1050 ml Cumol wurden mit einem Gemisch von 665 ml konz. HNO_3 , 820 ml konz. H_2SO_4 und 310 ml Wasser unter kräftigem Rühren bei etwa 15° Innentemperatur nitriert. Nach Rühren über Nacht wurden die Schichten getrennt, die wässrige Phase noch mit Petroläther (nicht Benzol!) ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Lösungen gewaschen, getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels i.V. destilliert. Nach einigem unverändertem Cumol und einer Zwischenfraktion ging die Hauptmenge der rohen Nitro-cumole als hellgelbes Öl bei 120-130°/11 mm über. Zur Trennung der Isomeren wurde nun i.V. unter Rückflussregelung mehrmals über eine 1 m lange verspiegelte Vakuummantel-Füllkörperkolonne fraktioniert. So wurden schliesslich bei 104-106°/10 mm 178,4 g o-Nitro-cumol, $n_D^{25} = 1.5229$, erhalten. Die Ausbeute an p-Nitro-cumol, KP 120-121,5°/10 mm, $n_D^{25} = 1.5344$, betrug 572,8 g. Ferner wurde noch eine nicht genügend getrennte Zwischenfraktion erhalten.

b) o-Cumidin: 178,4 g o-Nitro-cumol wurden in 200 ml Methanol mit Raney-Ni/ H_2 in der üblichen Weise reduziert. 140 g o-Cumidin (97% d.Th.), KP 97°/11 mm.

c) Acetyl-o-cumidin: 140 g o-Cumidin wurden mit 110 ml Acetanhydrid 3 Std. am Rückfluss gekocht und dann in Eiswasser eingerührt. Die unterkühlte Schmelze erstarrte erst nach einiger Zeit zu dicken Klumpen. Die Kristallmasse wurde in Aceton gelöst, mit Tierkohle behandelt und unter Filtrieren in Eiswasser eingerührt (Impfkristalle!). Das dabei erhaltene Produkt wurde noch aus einem Gemisch von Petroläther (KP 40-80°) und etwas Äther umgelöst, wobei unter Aufarbeitung der Mutterlaugen 113 g weisser Kristalle vom FP 72° erhalten wurden (Lit. 86 = 72°). Durch Aufarbeitung der Endmutterlaugen und wässrigen Lösungen konnten noch 41 g eines weniger reinen Produktes isoliert werden.

d) o-Phenyl-cumol: 76 g Acet-o-cumidin wurden in einem Gemisch von 175 ml Eisessig, 75 ml Acetanhydrid und 72 g K-Acetat durch Zutropfen von 160 ml einer 20proz. Lösung von NOCl in Acetanhydrid bei 5-10° unter Rühren nitrosiert. Nach halbstündigem Weiterrühren wurde in Eiswasser gegossen, die erst ölige, dann zu gelben Kristallen erstarrende Nitrosoverbindung abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Das feuchte Produkt wurde sofort in 2 Liter Benzol gelöst, rasch einige male mit Eiswasser gewaschen und kurz mit etwas Na-Sulfat und wasserfreier Soda geschüttelt. Nach Absaugen wurde mit weiteren 2 Litern Benzol verdünnt und das Gemisch bei 30-35° der Zersetzung überlassen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde überschüssiges Benzol über eine Kolonne abgezogen, der Rückstand im Vakuum destilliert und in der üblichen Weise durch rasches Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure weiter gereinigt. Schliesslich wurde nochmals i.V. fraktioniert; nach Redestillation von Vor- und Nachlauf wurden bei 125-129°/11 mm 21.75 g o-Phenyl-cumol = 25.9% d.Th. erhalten. Um auch noch die letzten Reste farbiger Verunreinigungen zu entfernen, wurde das Produkt unter Nachspülen mit abs. Benzol in einen Kolben überführt, etwas Na-Draht zugegeben und nach Abziehen des Benzols einige Zeit bis auf 200° erhitzt. Unter Nachspülen mit abs. Äther wurde filtriert und schliesslich nochmals i.V. fraktioniert. o-Phenyl-cumol wurde dabei als völlig farbloses Öl erhalten. KP der Hauptmenge = 133-135°/11 mm.

10. m-Phenyl-cumol:

a) 3-Nitro-4-acetamino-cumol: (Lit. 87, 88) Zu einer Lösung von 106 ml 96.7proz. HNO₃ (Lit. 89) in 470 ml Acetanhydrid und 200 ml Eisessig wurde im Laufe von 1.5 Std. unter Rühren eine Lösung von 172 g Acetyl-p-cumidin (s. bei p-Phenyl-cumol) in 300 ml Eisessig bei 10-15° zugetropft. Nach vierstündigem Weiterrühren wurde in Eiswasser gegossen, der gelbe kristalline Niederschlag abgesaugt und nach Trocknen über P₂O₅ aus einem Gemisch von Petroläther/Äther umgelöst. Gelbe Kristalle vom FP 79-79.5°; Ausbeute nach Aufarbeiten der Mutterlaugen = 154 g, 71.4% d.Th.

b) 3-Nitro-4-amino-cumol: Eine Lösung von 144 g Nitroacetamino-cumol in 200 ml Alkohol wurde mit 110 g 40proz NaOH versetzt, 1.5 Std. am Rückfluss gekocht und dann in Wasser gegossen. Das braune Öl wurde durch Absaugen durch eine G 3-Fritte von einigen weissen Flocken getrennt und nach Nachwaschen mit Alkohol, Aufnehmen in Methylenchlorid und Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. KP der Hauptmenge = 114-118°/10⁻² mm. Tiefrotes Öl, das bei tiefen Temperaturen teilweise erstarrt. Ausbeute = 111 g, 95.1% d.Th.

c) m-Nitro-cumol: 34 g NaNO_2 wurden unter Kühlung und mechanischem Rühren langsam 207 ml konz. H_2SO_4 zugefügt. Zu diesem Gemisch wurde unter weiterem Rühren bei 10-15° eine Lösung von 64.5 g Nitro-amino-cumol in 550 ml Eisessig zugetropft, noch $\frac{1}{2}$ Std. weitergerührt und schliesslich unter Kühlung in eine mechanisch gerührte Suspension von 40 g Cu_2O in 815 ml Alkohol eingegossen. Nach dreistündigem Rühren, erst in der Kälte, dann bei Siedehitze, wurde in Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl in Methylenchlorid aufgenommen. Die wässrige Phase wurde noch mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge von mitgerissenem Cu-Schlamm abgesaugt, gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde i.V. destilliert; KP 115-118°/11 mm; gelbes Öl vom charakteristischen Geruch der Nitrocumole. In drei Ansätzen wurden aus 111 g Nitro-amino-cumol insgesamt 85.6 g m-Nitro-cumol = 84.1% d.Th. gewonnen (Lit. 87 = 59%; Lit. 88 = 76%).

d) m-Cumidin: 85.6 g m-Nitro-cumol wurden in Methanol in der üblichen Weise mit Raney-Ni/ H_2 reduziert. Ausbeute an m-Cumidin = 65.5 g, 93.5% d.Th. KP 98-101°/11 mm.

e) Acetyl-m-cumidin: 65.5 g m-Cumidin wurden mit 63 ml Acetanhydrid 2 Std. am Rückfluss gekocht. Das beim Eingiessen in Wasser abgeschiedene Öl erstarrte bald zu dicken Kristallklumpen. Umlösen aus Petroläther/Äther. Einige hartnäckig-ölige, acetanhydrid-haltige Anteile wurden nach Behandlung mit NH_3 in benzolischer Lösung (Lit. 87) gleichfalls zur Kristallisation gebracht. Gesamtausbeute = 78.3 g, 91.2% d.Th. FP 77.5-78.5° (Lit. 87 = 77.5-78°).

f) m-Phenyl-cumol: 38 g Acetyl-m-cumidin wurden in einem Gemisch von 90 ml Eisessig, 40 ml Acetanhydrid und 35 g K-Acetat in der üblichen Weise durch Zutropfen von 80 ml einer 20proz. Lösung von NOCl in Acetanhydrid nitrosiert. Nach Eingiessen in Eiswasser wurde die ölige Nitrosoverbindung unter mehrmaligem Ausschütteln der wässrigen Phase rasch in kaltem Benzol aufgenommen, mit Eiswasser gewaschen, kurz mit Na-Sulfat geschüttelt und nach dem Absaugen mit Benzol auf etwa 3 Liter aufgefüllt. Das Gemisch wurde dann bei leicht erhöhter Temperatur der Zersetzung überlassen. Die Aufarbeitung erfolgte in der beim o-Isomeren beschriebenen Weise; Reinigung durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen mit Na. KP 145.5-147°/11 mm; $n_D^{20} = 1.5819$.

11. p-Phenyl-cumol:

a) p-Nitro-cumol: Die Darstellung wurde bereits beim o-Isomeren beschrieben.

b) p-Cumidin: Die Darstellung erfolgte durch Reduktion mit Raney-Ni/H₂ in bekannter Weise.

c) Acetyl-p-cumidin: Darstellung und Reinigung der Verbindung erfolgten in der oben beim o-Isomeren beschriebenen Weise. FP 102° (Lit. Ang. 86, 87 102-106°) Gesamtausbeute der Stufen b) und c) = 91%, bezogen auf p-Nitro-cumol.

d) p-Phenyl-cumol: 53 g Acetyl-p-cumidin wurden in einem Gemisch von 120 ml Eisessig, 50 ml Acetanhydrid und 50 g wasserfreiem K-Acetat unter Rühren bei 5-10° durch Zutropfen von 126 ml einer 20proz. Lösung von NOCl in Acetanhydrid in der üblichen Weise nitrosiert. Nach halbstündigem Weiterrühren erfolgte die übliche Aufarbeitung: Einrühren in Eiswasser, Absaugen der gelben Nitrosoverbindung, Waschen mit Eiswasser, Aufnehmen in Benzol, rasches Waschen mit Eiswasser, kurzes Schütteln mit Na-Sulfat/Soda, Absaugen, Auffüllen mit Benzol auf etwa 2 Liter und Stehenlassen bei Raumtemperatur. Eine im Vakuumexsiccator im Eisschrank über P₂O₅ getrocknete Probe der Nitrosoverbindung zeigte einen Zersetzungspunkt von 45-46°. Aufarbeitung der Reaktionslösung: Abziehen des Benzols über eine Kolonne, Vakuumdestillation des Rückstands und Reinigung des Destillates durch rasches Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure in benzolischer Lösung. Schliesslich erneutes Fraktionieren i.V. KP der Hauptmenge = 149,5-153,5°/10 mm. Ausbeute nach Redestillieren von Vor- und Nachlauf = 20,5 g, 29,5% d.Th. $n_D^{20} = 1,5853$. Endreinigung durch Vakuumdestillation über Na und erneutes Fraktionieren i.V. KP 150-153°/10 mm, farbloses Öl.

12. Dicumyl: Darstellung nach KHARASCH, bzw. HEY (Lit. 55) durch Einwirkung von Diacetylperoxyd auf Cumol.

13. 2,2-Diphenyl-propan: Durch Einwirkung von PCl₅ auf Aceton wurde nach einer Vorschrift von FRIEDEL (Lit. 96) 2,2-Dichlorpropan erhalten, das nach dem Abdestillieren von gleichfalls gebildetem POCl₃ noch zweimal unter Rückflussregelung über eine Kolonne destilliert wurde; KP 66-68,5°. In Anlehnung an ein von SABATIER (Lit. 97) gegebenes Verfahren wurde dann ein Gemisch von 14 g Dichlorpropan und 140 g Benzol unter Rühren allmählich mit 3 g AlCl₃ versetzt, nach 24stündigem Rühren bei Raumtemperatur auf Eis/HCl gegossen, in weiterem Benzol aufgenommen und nach Waschen und Trocknen mit Chlorcalcium mehrmals i.V. fraktioniert. Diphenylpropan ging dabei zur Hauptsache bei 139°/11 mm über. Farbloses Öl, $n_D^{25} = 1,5680$ (Lit. = 1,570).

14. α-Methyl-stilben: Nach einem Verfahren von BALLARD u. DEHN (Lit. 98) wurden durch Reduktion von 100 g Benzoin mit Sn-Amalgam/HCl in Alkohol 77 g Desoxybenzoin vom FP 56° erhalten. Nach KLAGES (Lit. 99) wurde das Desoxybenzoin dann mit Methyl-magnesiumjodid zu α-Methylstilben umgesetzt. FP 82°.

15. α -Cumyl-alkohol: Darstellung durch Umsetzung von Phenyl-magnesium-bromid mit Aceton, oder von Methyl-magnesiumjodid mit Acetophenon (Lit. 76, 100). Vor der Vakuumdestillation des Produktes ist streng auf die Entfernung von Säure- und Jodspuren zu achten.

16. α -Methyl-styrol: Die Verbindung wird sehr leicht aus α -Cumyl-alkohol durch Destillation in Gegenwart von Säurespuren erhalten. KP 52°/11 mm; $n_D^{20} = 1.5378$.

D. Quantitative IR-Spektroskopie ⁺⁾

Zur Durchführung einer quantitativen Analyse mittels IR-Spektroskopie bedarf es zunächst der Kenntnis der Spektren der reinen Komponenten, um die eine Auswertung ermöglichenden spezifischen und möglichst ungestörten Banden festzustellen.

Als Lösungsmittel für die anfallenden Isomergemische wird ein Solvens verwendet, das im fraglichen Messbereich nicht, oder nur in recht geringem Masse absorbiert. Lässt sich dieser Idealfall nicht verwirklichen und zeigt das Lösungsmittel störende Eigenabsorption, die bei gegebener Schichtdicke mehr als 30% beträgt, so muss diese Beeinflussung durch Einsetzen einer mit dem reinen Solvens beschickten Küvette in den Vergleichsstrahlengang kompensiert werden. Die Verwendbarkeit dieser Methode wird praktisch dadurch begrenzt, dass bei zu starker Eigenabsorption die verfügbare Energie trotz dieser Kompensation zu gering wird. Jedenfalls dürfen die für die Konzentrationsbestimmung verwendeten Banden nicht im Bereich der Lösungsmittelbanden liegen.

Die zur Verwendung kommenden Küvetten waren mit Einspritz-Öffnungen versehen, das Einfüllen der zu untersuchenden Proben erfolgte mit Hilfe einer Injektionsspritze. Die Entleerung der Küvetten erfolgte mit Pressluft, nach mehrmaligem Durchspülen mit reinem Lösungsmittel konnte dann die nächste Probe eingefüllt werden. Das geschilderte Verfahren besitzt den grossen Vorteil, dass die Küvetten während einer ganzen Messerie nicht geöffnet werden müssen, wodurch eine konstante Schichtdicke gewährleistet ist.

Nach Aufnahme der Spektren der zu untersuchenden Gemische wird jeweils für die einzelnen Isomeren das Verhältnis

$$\frac{\text{Abstand von Durchlässigkeit 0 bis Basislinie}}{\text{Abstand von Durchlässigkeit 0 bis Bandenspitze}} = \frac{J_0}{J}$$

bestimmt, dessen dekadischer Logarithmus die Extinktion E darstellt, deren Wert

⁺⁾ Für ihre tatkräftige Hilfe bei der Ausarbeitung der IR-Methodik danke ich den Herren Dr. H. Walz und Dr. I. Ugi, für die Aufnahme der zahlreichen Spektren Frau W. Jira, Frl. I. Ziegler, Herrn H. Huber und Herrn G. Lang.

gewöhnlich an der Bandenspitze angegeben wird. Die Verwendung einer Basislinie erweist sich als notwendig, da aus verschiedenen Gründen, wie z.B. Verlusten durch Streulicht etc. eine wirklich 100proz. Durchlässigkeit kaum zu erreichen ist. Bei guter Ausbildung der Messbanden wird die Basislinie am besten an die beiderseitigen Bandenschultern angelegt, doch ist bei mehreren aufeinanderfolgenden Messbanden auch eine „Überbrückung“ grösserer Bereiche durch eine gemeinsame Basislinie möglich.

Zur Auswertung der Spektren lassen sich mittels künstlicher Mischungen der reinen Isomeren von bekannter Zusammensetzung Eichkurven aufstellen, bei denen in einem Diagramm die gefundenen Extinktionen gegen den Prozentgehalt bzw. die jeweilige Einwaage in mg für die verschiedenen Isomeren aufgetragen wird.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Spektrum der zu untersuchenden Probe mittels künstlicher Mischungen bekannter Zusammensetzung anzunähern, die auszuwertende Extinktion „einzukreisen“, und so auf Grund der Extinktionen der künstlichen Gemische und der bekannten Einwaage die zu vermessende Probe auszuwerten. Natürlich ist auch eine Kombination der beiden geschilderten Methoden möglich.

Die zur Auswertung verwendeten Banden der verschiedenen Komponenten sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Bei der Untersuchung der flüssigen Chlordiphenyl-Gemische konnte auf die Verwendung eines Lösungsmittels überhaupt verzichtet werden. Die durch Erwärmen homogenisierten Mischungen wurden direkt mittels einer Injektionspritze in die Küvette eingebracht. Durch Einsetzen einer leeren Küvette in den Vergleichsstrahlengang wurde für Streulichtabgleich gesorgt. Schichtdicke = 0.1 mm. Auswertung mittels Eichkurven.

Phenyl-naphthaline: Lösungsmittel = Cyclohexan. Schichtdicke = 0.1 mm. Auswertung mit Hilfe von Eichmischungen. In den allermeisten Fällen wurden mehrere unabhängige Einwaagen der zu untersuchenden Proben vermessen und jeweils auf Grund spezifischer Eichgemische ausgewertet. Die Einwaagen lagen in der Grössenordnung von 250-600 mg/5 ml Kölbchen.

Wie bereits kurz erwähnt, traten bei den durch Phenylierung des Naphthalins mit BP erhaltenen Gemischen Störungen der spezifischen α - und β -Banden durch höhermolekulare Anteile auf. Die Ermittlung des Phenyl-naphthalin-Gehaltes geschah deshalb durch Summenbestimmung α - + β -Verbindung mittels einer den beiden Isomeren gemeinsamen, ungestörten Bande bei 13.17 μ . Infolge der verschiedenen Extinktion der beiden Komponenten an dieser Stelle, musste bei der

Zusammenstellung der Eichgemische streng auf die wahrscheinlichste Zusammensetzung $80 \pm 0.5\%$ α - und $20 \pm 0.5\%$ β -Phenyl-naphthalin geachtet werden.

Auf die Problematik der IR-Bestimmung der Dicumyl/Phenyl-cumol-Gemische wird im folgenden noch näher eingegangen.

Schichtdicke = 0.2 mm, Cyclohexan als Lösungsmittel. Einwaagen gewöhnlich um 750 mg/5 ml Kölbchen. Auswertung mit Hilfe von Eichgemischen.

Jodbenzol/Diphenyl: Schichtdicke = 0.1 mm, Cyclohexan diente als Lösungsmittel. Auswertung mittels Eichgemischen.

α - und β -Naphthol: Das Gemisch wurde in Ermangelung eines geeigneten Lösungsmittels als Pressling vermessen. Auswertung auf Grund von Eichmischungen.

Sämtliche quantitativen Messungen wurden mit Hilfe des LEITZ-IR-Spektrographen durchgeführt.

Tabelle 9

Charakteristische IR-Banden

Verbindung	Lage der Banden (μ)				
α -Chlor-diphenyl	10.57				
m-Chlor-diphenyl	11.34				
p-Chlor-diphenyl	12.00				
α -Phenyl-naphthalin	12.49	13.17			
β -Phenyl-naphthalin	12.22	13.17			
Dicumyl	8.68	13.00			
m-Phenyl-cumol	12.55				
p-Phenyl-cumol	11.95	13.65			
Diphenyl	12.87	13.57	14.35		
α -Cumyl-alkohol	3.00	8.52			
α -Methyl-styrol	11.20	12.86			
Acetophenon	5.92				
Phenyl- acetat	5.70	8.40	10.90		
α -Naphthol	9.22	9.60	9.85	12.67	13.05
β -Naphthol	11.02	11.85	12.30		
Triphenylmethan	13.30	13.70			
Jodbenzol	8.42	8.85	9.00		

E. Phenylierung des Chlorbenzols

I. Phenyl-azo-triphenylmethan als Radikalgenerator

1. Standardverfahren

PATM wurde bei Raumtemperatur in Chlorbenzol gelöst, das Reaktionsgefäß nach Spülen mit Stickstoff in das vorgewärmte Bad eingesetzt und die Badtemperatur konstant auf $45 \pm 2^\circ$ gehalten. Die bald einsetzende Gasentwicklung wurde mit Hilfe einer Mariotte'schen Flasche verfolgt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde zur Beseitigung restlichen Triphenyl-methyls einige Stunden Luft durch die tiefrote Lösung gesaugt (Farbaufhellung), etwa gebildetes Trityl-peroxyd abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde überschüssiges Chlorbenzol bei einem Vakuum von etwa 50 mm abgezogen, das Destillat bei Normaldruck nochmals unter Rückflussregelung über eine Kolonne fraktioniert. Beide Destillationsrückstände wurden nun unter Nachspülen mit Äther vereinigt und das Solvens über die bereits verwendete Kolonne abgezogen. Der teilweise kristallin erstarrte Rückstand wurde dann im Schwertkolben der Vakuumdestillation unterworfen, wobei nach restlichem Chlorbenzol ab etwa $140^\circ/11$ mm Chlordiphenyle als gelbes Öl überzugehen begannen. Mit zunehmendem Auftreten von Triphenylmethan im Destillat stieg der Siedepunkt kontinuierlich an, doch wurde die Destillation weiter fortgesetzt, bis schliesslich bei einem KP von $200-220^\circ/11$ mm (Badtemp. $250-260^\circ$) die Entfernung aller Chlordiphenyle mit Sicherheit angenommen werden durfte. Der dunkle Destillationsrückstand wurde verworfen.

Zur Beseitigung des Triphenylmethans wurde das Gesamtdestillat mit etwas Eisessig und überschüssiger 2n HNO_3 12-15 Std. am Rückfluss gekocht. Nach Beendigung der Oxydation wurde das Reaktionsgemisch wiederholt mit Petroläther (KP $40-80^\circ$) ausgeschüttelt, wobei das sich teilweise kristallin ausscheidende Triphenyl-carbinol abfiltriert wurde. Nach Abziehen der Hauptmenge Petroläther wurde der Rückstand zur Entfernung restlichen Tritanols rasch ein paarmal mit kalter konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Saure Auszüge und Waschwasser wurden getrennt nochmals mit Petroläther nachbehandelt, die organische Phase gewaschen und mit der Hauptmenge vereinigt. Nach Trocknen mit CaCl_2 und Abdampfen des Lösungsmittels wurde im Claisenkolben i.V. destilliert. Die Hauptmenge der Chlordiphenyle ging dabei zwischen 130 und $145^\circ/11$ mm als schwach gelbes Öl über. Um auch die letzten Anteile zu erfassen, wurde die Destillation unter Steigerung der Badtemperatur bis etwa 260° und kräftigem Fächeln fortgesetzt. Die zuletzt übergehenden, im Kühlerrohr halbfest erstarrenden schmierigen Produkte wurden zusammen mit dem geringen, teerigen Rückstand verworfen.

Die Chlordiphenyl-Fraktion wurde dann ohne weitere Reinigung der IR-Analyse unterworfen.

2. Die einzelnen Ansätze

1. Ansatz: 20 g = 57 mM PATM, 64.6 g = 570 mM Chlorbenzol. Badtemperatur 6 Std. 55°, dann noch 2 Std. 60°. Kräftige Stickstoff-Entwicklung, die nach 2.5 Std. nahezu abgeschlossen war; 1460 ml = 98.5% d.Th.

Trityl-peroxyd = 1.15 g; Triphenylmethan-Oxydation durch 10stündiges Kochen mit 50 ml Eisessig und 220 ml 2n HNO₃. Chlordiphenyl-Fraktion = 2.55 g, d.s. bei einem Gehalt von 90.5% (IR-Analyse) = 21% d.Th. Isomeren-Zusammensetzung: 57.7% o-; 28.0% m-; 14.3% p-Chlordiphenyl.

2. Ansatz: 34.85 g PATM = 0.1 Mol, 562.8 g Chlorbenzol = 5.0 Mol. Die freigesetzte Stickstoff-Menge betrug 2455 ml = 95.1% d.Th. Nach Entfernung überschüssigen Chlorbenzols wurde zur Abtrennung der Hauptmenge des kristallinen Triphenylmethans scharf abgesaugt, der Kristallkuchen mehrmals intensiv mit Methanol durchgearbeitet und jeweils gut abgenutscht. Es verblieben 12.25 g Triphenylmethan vom FP 90.5-91.5°. Die vereinigten Filtrate wurden destilliert, das Destillat zur Entfernung einer weiteren Charge Triphenylmethan erneut abgesaugt und mit Eisessig nachgewaschen. 1.3 g Tritan vom FP 91-92°. Das Filtrat wurde zur Oxydation der Restanteile Triphenylmethan 14 Std. mit 200 ml 2n HNO₃ gekocht, wobei nach 8 Std. nochmals 7 ml konz. Säure durch den Kühler zugegeben wurden. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach dem Standardverfahren.

Chlordiphenyl-Fraktion = 9.5 g, das sind bei einem Gehalt von 92% = 46% d.Th. Zusammensetzung: 58.2% o-; 27.5% m-; 14.3% p-Chlordiphenyl.

3. Ansatz: 40.0 g = 115 mM PATM, 129.2 g = 1.15 Mol Chlorbenzol. 2.05 g Trityl-peroxyd; das Chlordiphenyl/Triphenylmethan-Gemisch (15.1 g) wurde 16 Std. mit 300 ml 2n HNO₃ gekocht. Chlordiphenyl-Fraktion = 3.85 g, das sind bei einem Gehalt von 85.1% = 15% d.Th. Zusammensetzung: 58.8% o-; 28.2% m-; 13.0% p-Chlordiphenyl.

II. Nitroso-acetanilid als Radikalgenerator

1. Standardverfahren

Trockenes Nitroso-acetanilid wurde bei Raumtemperatur in Chlorbenzol gelöst, die sofort unter Gasentwicklung und Verfärbung einsetzende Reaktion nach einigen Minuten durch Aussenkühlung mit Wasser gedämpft. Nach Abklingen der Reaktion wurde die Kühlung wieder entfernt und die Umsetzung bei Raumtemperatur zu Ende geführt. Die Entfernung überschüssigen Chlorbenzols erfolgte zusammen mit der gebildeten Essigsäure durch doppelte Destillation in der bei den

PATM-Ansätzen geschilderten Weise. Die vereinigten Rückstände wurden im Schmitt-Coutelle-Kolben (Lit. 61) i.V. destilliert. Dabei wurde bei Badtemperaturen bis 260° das gesamte, bei Wasserstrahl-Vakuum flüchtige Material übergetrieben. Der schwarze, teerige Rückstand wurde verworfen, das Destillat nach Zusatz von etwa 50 ml Alkohol und 50 ml konz. HCl zur Verseifung eingeschleppten Acetanilids einige Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Abziehen der Hauptmenge Alkohol über eine kleine Kolonne wurde der Rückstand unter Zusatz von etwas Methylenchlorid und Äther in Benzol aufgenommen, die HCl-Schicht abgetrennt und die organische Phase mit verdünnter HCl und Wasser gewaschen. Saure Lösungen und Waschwässer wurden nun nacheinander nochmals mit Benzol ausgeschüttelt, die organischen Anteile gewaschen und mit der Hauptmenge vereinigt. Nach Trocknen mit CaCl_2 und Nachwaschen mit Äther wurde das Lösungsmittel über eine kleine Kolonne entfernt und der Rückstand im Claisenkolben i.V. destilliert. Die Hauptmenge der Diaryl-Fraktion ging dabei im Bereich 130-150°/11 mm als orangefarbenes Öl über. Unter Steigerung der Badtemperatur bis etwa 260° wurden die letzten Anteile übergefächelt, bis es schliesslich im Kühlerrohr zur Abscheidung halbfest erstarrender, kirschroter Schmierien kam, die nach dem „Abtropfen“ der flüssigen Anteile verworfen wurden. Die IR-Analyse der Schmierien-Fraktion zeigte die Anwesenheit hochmolekularer, störender Produkte.

Die Chlordiphenyl-Fraktion wurde dann ohne weitere Reinigung der quantitativen IR-Analyse unterworfen.

2. Die einzelnen Ansätze

1. Ansatz: 10.2 g 94.8% Nitroso-acetanilid (= NAA!) = 59 mM; 70.0 g = 620 mM Chlorbenzol. Chlordiphenyl-Fraktion = 4.1 g, das sind bei einem Gehalt von 86.2% (IR-Analyse!) = 32% d.Th.

Zusammensetzung: 55.6% o-; 28.4% m-; 16.0% p-Chlordiphenyl.

2. Ansatz: 22.0 g 95.7% NAA = 128 mM, 135.1 g = 1.2 Mol Chlorbenzol. Chlordiphenyl-Fraktion = 8.15 g, das sind bei einem Gehalt von 85.6% = 29% d.Th. Zusammensetzung: 55.5% o-; 28.4% m-; 16.1% p-Chlordiphenyl.

3. Ansatz: 22.0 g 95.7% NAA = 128 mM, 675.4 g = 6.0 Mol Chlorbenzol. Chlordiphenyl-Fraktion = 13.6 g, das sind bei einem Gehalt von 94.4% = 49.5% d.Th. Zusammensetzung: 57.4% o-; 28.2% m-; 14.4% p-Chlordiphenyl.

III. Benzoylperoxyd als Radikalgenerator

1. Standardverfahren

Trockenes Benzoylperoxyd wurde im Laufe von 8-10 Stunden chargenweise (etwa alle 30 Min. einige Spatelspitzen) in das auf $80 \pm 2^\circ$ gehaltene Chlorbenzol eingetragen. Nach insgesamt 90-100 Std. darf die Reaktion mit Sicherheit als beendet betrachtet werden. Die Entfernung überschüssigen Chlorbenzols geschah durch doppelte Destillation in der bereits früher geschilderten Weise. Unter gründlichem Nachspülen von Kolonne etc. mit Äther/Benzol wurden die beiden Destillationsrückstände in einen Scheidetrichter überführt und durch wiederholtes Ausschütteln mit 20% KOH von Benzoesäure befreit. (Verwendung von NaOH statt KOH führte meist zu sehr starker Grenz wolkenbildung, hartnäckigen Emulsionen etc.). Nach Waschen mit Wasser wurden die wässrig-alkalischen Auszüge nochmals nachgeäthert, die Äther-Auszüge mit der Hauptmenge vereinigt. Wird auf die Bestimmung der Benzoesäure kein Wert gelegt, kann das Waschen unterbleiben. Ansäuern der wässrigen Gesamtlösung führte zu roher Benzoesäure (verunreinigt u.a. durch Phenyl-benzoesäuren), ihre vollständige Erfassung gelang durch Ausäthern des beim Absaugen erhaltenen Filtrates.

Aus der von Benzoesäure befreiten organischen Lösung wurde das Solvens durch Destillation über eine Kolonne entfernt, der Rückstand durch 10-14stündiges Kochen mit überschüssiger methanolischer KOH der Verseifung esterartig gebundener Anteile unterworfen. Nach Abdestillieren der Hauptmenge Methanol über eine Kolonne wurde der Rückstand mit Wasser digeriert und wiederholt mit Äther oder Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die Waschwässer wurden nochmals nachgeäthert, die vereinigten organischen Lösungen mit CaCl_2 getrocknet.

Ansäuern der wässrig-alkalischen Verseifungslösung mit konz. HCl lieferte ein mehr oder weniger braunes Gemisch von Benzoesäure und Phenolkomponente, das meist auch noch einen gewissen Gehalt höhermolekularer Anteile aufwies.

Die chlordiphenylhaltige Methylenchlorid-Lösung wurde nach Trocknen und Abziehen des Solvens in der bei den NAA-Ansätzen geschilderten Weise im Schmitt-Coutelle-Kolben übergetrieben, das Rohdestillat dann im Claisenkolben nochmals fraktioniert. Nach einem Vorlauf von einigen Tropfen Chlorbenzol (dessen Abtrennung unterbleiben kann), ging die Hauptmenge der Chlordiphenyle zwischen 130 und $150^\circ/11$ mm als gelbliches Öl über. Wie üblich wurde die Destillation unter Fächeln und Steigerung der Badtemperatur zu Ende geführt. Die ganz zuletzt übergehenden amorphen Schmierer wurden nach dem Abtropfen der flüssigen Anteile verworfen.

Das Chlordiphenyl-Gemisch kann ohne weitere Reinigung der IR-Analyse unterworfen werden. Der nur noch geringe Gehalt an Fremdstoffen beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung nicht, während andererseits weitere Reinigung mit Hilfe von konz. Schwefelsäure nur allzu leicht zu Verlusten an einzelnen Isomeren durch selektive Sulfonierung führt.

2. Die einzelnen Ansätze

Die ersten Versuche dieser Serie dienten der Ausarbeitung der Aufarbeitungs- und IR-Methodik.

1. Ansatz: 50.0 g 97 % Benzoylperoxyd (= BP!) = 200 mM, 225.1 g = 2.0 Mol Chlorbenzol.

Verseifungsgemisch = 6.75 g. Die Chlordiphenyl-Fraktion von 14.2 g (Teer - Rückstand = 16.2 g) wurde in Petroläther aufgenommen und mehrmals mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Nach Waschen, Nachbehandlung der sauren und wässrigen Auszüge und Trocknen wurde erneut destilliert; um für die IR-Analyse eine möglichst reine Chlordiphenyl-Probe zu erhalten, wurde dabei in mehrere Fraktionen aufgeteilt. Es zeigte sich jedoch, dass dabei eine starke Entmischung der drei Isomeren aufgetreten war:

I.) Vorlauf, 0.91 g	: 55 % o-; 17 % m-; 28 % p-.
II.) KP 134-138°/11 mm; 8.71 g	: 61 % o-; 24 % m-; 15 % p-.
III.) KP > 138°/11 mm; 3.32 g	: 41 % o-; 36 % m-; 23 % p-.
IV.) Nachlauf, 0.34 g	: 19 % o-; 50 % m-; 31 % p-.

2. Ansatz: 50.0 g 97 % BP = 200 mM, 225.1 g = 2.0 Mol Chlorbenzol. 17.4 g rohe Benzoesäure, 4.75 g Verseifungsprodukt. Vorliegender Ansatz wurde parallel zum vorhergehenden Versuch durchgeführt und in der gleichen Weise aufgearbeitet. Behandlung der rohen Chlordiphenyl-Fraktion mit konz. Schwefelsäure und Aufteilung in verschiedene Proben. Wieder zeigte sich eine starke Entmischung des Isomerengemisches:

I.) Vorlauf, 2.15 g	: 58 % o-; 18 % m-; 24 % p-.
II.) KP 133-138°/11 mm, 9.54 g	: 53 % o-; 30 % m-; 17 % p-.
III.) KP > 138°/11 mm, 2.10 g	: 32 % o-; 43 % m-; 25 % p-.
IV.) Fächer-Nachlauf, 0.6 g	: 21 % o-; 48 % m-; 31 % p-.

Die Ergebnisse der beiden Versuche zeigen sehr deutlich, dass es notwendig ist, jeweils die gesamte Chlordiphenyl-Fraktion zu erfassen und zur IR-Analyse zu bringen.

3. Ansatz: 50.0 g 97% BP = 0.2 Mol, 225.1 g = 2.0 Mol Chlorbenzol. 17.05 g rohe Benzoesäure, 4.5 g Verseifungsprodukt. Chlordiphenyl-Rohgemisch = 17.3 g. Da es, wie oben gezeigt, nicht gelang, durch Fraktionieren zu völlig reinen und doch repräsentativen Chlordiphenyl-Proben zu kommen, wurde hier versucht, dieses Ziel durch möglichst weitgehende Entfernung der höhermolekularen Verunreinigungen schon vor der abschliessenden Destillation zu erreichen. Das Rohprodukt wurde deshalb in Petroläther aufgenommen und mehrere Stunden mit konz. Schwefelsäure kräftig gerührt. Nach Trennung der Schichten wurde der Prozess mit frischer Säure wiederholt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde dann nochmals i.V. destilliert; die Ausbeute betrug jedoch nur noch 10.35 g.

Während die IR-Analysen der vorhergehenden Ansätze noch mehr oder weniger den Charakter von Näherungsbestimmungen hatten, darf den hier und bei den folgenden Ansätzen geschilderten Werten reproduzierbarer Charakter zuerkannt werden.

Das stark gereinigte Isomerengemisch, 10.35 g (Rohprodukt = 17.3 g!) zeigte einen Chlordiphenyl-Gehalt von 98.9% und die Zusammensetzung 63.5% o-; 25.0% m-; 11.5% p-Verbindung.

4. Ansatz: 50.0 g 97% BP = 200 mM, 225.1 g = 2.0 Mol Chlorbenzol. Chlordiphenyle = 14.65 g, das sind bei einem Gehalt von 89.1% (IR-Analyse) = 35% d.Th.

Zusammensetzung: 57.0% o-; 26.4% m-; 16.6% p-Chlordiphenyl. Eine Probe des Gemisches, 11.6 g, wurde einer Reinigung durch kurzes (!) Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure unterworfen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 11.05 g in Form eines farblosen Öles zurückerhalten.

Zusammensetzung: 57.0% o-; 26.5% m-; 16.5% p-Chlordiphenyl.

Aus den Ergebnissen dieses Versuches lässt sich ersehen, dass eine kurze (!) und vorsichtige Reinigung mit konz. Schwefelsäure ebenso ungefährlich wie unnötig ist!

5. Ansatz: 36.0 g 97% BP = 144 mM, 810.3 g = 7.2 Mol Chlorbenzol. Chlordiphenyl-Fraktion = 16.85 g, das sind bei einem Gehalt von 95.1% (IR-Analyse) 59% d.Th.

Zusammensetzung: 58.7% o-; 25.5% m; 15.8% p-Chlordiphenyl.

6. Ansatz: 50.0 g 97% BP = 200 mM, 225.1 g = 2.0 Mol Chlorbenzol. Die Chlordiphenyl-Fraktion zeigte einen Gehalt von 88.3%.

Zusammensetzung: 56.9% o-; 27.5% m-; 15.6% p-Verbindung.

7. Ansatz: 30.0 g 97 % BP = 120 mM, 675.4 g = 6.0 Mol Chlorbenzol.
9.8 g rohe Benzoesäure, 2.15 g Verseifungsprodukt. Chlordiphenyl-Ausbeute = 14.55 g, das sind bei einem Gehalt von 90.6 % = 58 % d.Th.
Zusammensetzung: 55.2% o-; 27.2% m-; 17.6 % p-Chlordiphenyl.

F. Phenylierung des Naphthalins

I. Bestimmung des α , β -Verhältnisses

1. Phenyl-azo-triphenylmethan als Radikalgenerator

41.9 g PATM = 120 mM wurden in einer Lösung von 153.8 g = 1.2 Mol Naphthalin in 234.3 g = 3.0 Mol abs. thiophenfreiem Benzol unter Stickstoffatmosphäre bei 45° zur Zersetzung gebracht. Nach Beendigung der Gasentwicklung (2730 ml N₂ = 90 % d.Th.) wurde noch 5 Std. auf 55° erwärmt.

Nach Durchsaugen von Luft (Verstopfungsgefahr durch Auskristallisieren von Naphthalin) und Absaugen des geringen Niederschlages wurde zunächst überschüssiges Benzol bei Normaldruck, dann Naphthalin im Vakuum abdestilliert; KP 85-91°/11 mm, Badtemp. bis 160°, 143.9 g Roh-Naphthalin. Nach Umlösen aus Methanol und zweimaligem Einengen der Mutterlauge wurden 133.7 g Naphthalin vom FP 78-80.5° erhalten. Die Endmutterlauge wurde mit dem Destillationsrückstand vereinigt.

Methanol wurde abgezogen und das restliche Reaktionsprodukt im Schwertkolben i.V. destilliert. Zunächst wurden bei einer Badtemp. bis 165° 6.05 g Naphthalin + Diphenyl abgetrennt, und dann 35.05 g eines olivgrünen Gemisches von Phenyl-naphthalinen und Triphenylmethan übergetrieben. KP bis 201°/11 mm ansteigend, Badtemp. bis 245°.

Das Gemisch konnte ohne weitere Reinigung der IR-Analyse unterworfen werden. Gehalt an Phenyl-naphthalinen = 32.9 %;
Zusammensetzung: 79.8 % α - und 20.2 % β -Verbindung. Ausbeute = 47 % d.Th.

2. Nitroso-acetanilid als Radikalgenerator

a) Standardverfahren

Trockenes NAA wurde in einer Lösung von Naphthalin in absolutem, thiophenfreiem Benzol unter gelinder Aussenkühlung zur Zersetzung gebracht. Die weitere Aufarbeitung folgte dem schon im vorhergehenden Kapitel geschilderten Verfahren: Abdestillieren von Benzol und Naphthalin, Umlösen des Roh-Naphthalins aus Methanol und Vereinigung der Endmutterlauge mit dem Destillationsrückstand.

Nach Abziehen des Solvens wurde im Schmitt-Coutelle-Kolben bei Badtemperaturen bis etwa 270° alles im Wasserstrahl-Vakuum flüchtige Material übergetrieben. Nun folgte die Acet-anilid-Verseifung, die in der bereits früher geschilderten Weise (S. 60) durch Kochen mit Alkohol/HCl vorgenommen wurde. Nach Abdestillieren der Hauptmenge Alkohol über eine kleine Kolonne wurde mit Benzol (Zusatz von etwas Äther oder Methylenchlorid) aufgenommen, die saure Lösung abgetrennt und die organische Phase mit verd. HCl und Wasser gewaschen. Nachbehandlung der wässrigen Auszüge mit Benzol in der üblichen Weise. Nach Trocknen mit CaCl_2 wurde das Lösungsmittel wieder über eine Kolonne abgezogen, der Rückstand im Claisenkolben destilliert. Dabei wurde bis zu einer Badtemp. von 160° im Vakuum unter gelindem Fächeln ein aus restlichem Naphthalin und Diphenyl bestehender Vorlauf abgetrennt. Die Hauptmenge der Phenyl-naphthaline ging dann bei 175-190°/11 mm als rotoranges Öl über. Die Destillation wurde unter Steigerung der Badtemp. auf etwa 250 bis 270° und Fächeln zu Ende geführt.

Die Phenyl-naphthalin-Fraktion konnte ohne weitere Reinigung der IR-Analyse unterworfen werden.

Die im folgenden geschilderten Versuche wurden soweit nicht anders erwähnt, nach dem Standardverfahren aufgearbeitet. Siedepunkt des Roh-Naphthalins zwischen 85 u. 95°/11 mm; „Ausbeute“ an gereinigtem Produkt 85-90% des eingesetzten Naphthalins.

b) Die einzelnen Ansätze

1. Ansatz: 20.0 g 94.8% NAA = 115 mM, 210.0 g = 2.69 Mol Benzol und 32.0 g = 250 mM Naphthalin.

Die abschliessende Destillation der Phenyl-naphthaline wurde zunächst im Hochvakuum vorgenommen; da dabei jedoch grössere Mengen störender, hochmolekularer Verunreinigungen mitübergangen, musste nochmals im Wasserstrahl-Vakuum fraktioniert werden. Das Phenyl-naphthalin-Gemisch zeigte einen Gehalt von 79.9%. Zusammensetzung: 79.6% α - und 20.4% β -Verbindung.

2. Ansatz: 22.0 g 96.1% NAA = 129 mM, 234.3 g = 3.0 Mol Benzol und 153.8 g = 1.2 Mol Naphthalin.

Phenyl-naphthalin-Fraktion = 15.2 g, das sind bei einem Gehalt von 88.6% = 49% d. Th. Zusammensetzung: 79.1% α - und 20.9% β -Verbindung.

3. Benzoylperoxyd als Radikalgenerator

30.0 g 97% BP = 120 mM wurden im Laufe von 10 Std. chargenweise bei 80° in eine Lösung von 153.8 g = 1.2 Mol Naphthalin in 234.3 g = 3.0 Mol Benzol eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde durch Ausschütteln mit 20% KOH die freie Benzoesäure abgetrennt, die organische Phase gewaschen und die vereinigte wässrig-alkalische Lösung noch zweimal nachgeäthert. Durch Ansäuern der alkalischen Auszüge und Aufarbeitung des Filtrates wurden 13.5 g roher Benzoesäure erhalten.

Aus den vereinigten organischen Lösungen wurde das Solvens abgezogen und der Rückstand durch Kochen mit einer Lösung von 30 g KOH in 300 ml Methanol der Esterverseifung unterworfen. Nach Abdestillieren der Hauptmenge Methanol wurde mit Wasser digeriert und schliesslich wiederholt mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden gewaschen, die Waschwässer nochmals mit Methylenchlorid nachbehandelt.

Die vereinigten wässrig-alkalischen Lösungen wurden mit HCl angesäuert, mehrmals ausgeäthert, gewaschen, und schliesslich über Na-Sulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verblieb ein Rückstand von 10.45 g, der wieder in Äther aufgenommen und wiederholt mit NaHCO₃-Lsg. ausgeschüttelt wurde. Aufarbeitung der Auszüge führte zu 6.6 g gelblicher Benzoesäure, nachdem durch Umlösen aus Wasser einige bräunliche Schmierer abgetrennt worden waren. Die ätherische Phase wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels i.V. destilliert, wobei bei einem KP um 160°/11 mm 1.8 g eines Gemisches von α - und β -Naphthol übergingen. Der schwarze Kolben-Rückstand wurde verworfen. IR-Analyse des Naphthol-Gemisches zeigte die Zusammensetzung 76% α - und 24% β -Verbindung.

Die weitere Aufarbeitung der nach der Esterverseifung erhaltenen Methylenchlorid-Lösungen erfolgte gemäss dem schon bei den NAA-Ansätzen skizzierten Standardverfahren: Abziehen des Lösungsmittels, Vakuumdestillation überschüssigen Naphthalins, Umlösen des Destillates aus Methanol und Vereinigung der Endmutterlauge mit den höher siedenden Anteilen. Nach Destillation im Schmitt-Coutelle-Kolben wurden durch erneute Vakuum-Destillation im Claisenkolben nach einem aus restlichem Naphthalin und Diphenyl bestehenden Vorlauf (Badtemp. bis 160°) 8.45 g eines Phenyl-naphthalin-Gemisches erhalten. KP der Hauptmenge = 170-185°/11 mm. Als Nachlauf konnte noch eine grössere Menge eines zähen gelben Öles übergetrieben werden, das noch nicht weiter untersucht wurde.

Zusammensetzung des Phenyl-naphthalin-Gemisches: 81.2% α - und 18.8% β -Verbindung. Bei einem Gehalt von 81.2% beträgt die Ausbeute 26%. Die von den

„normalen“ Werten etwas abweichende Zusammensetzung des Isomerengemisches ist zweifellos auf eine Verunreinigung der Fraktion durch höhermolekulare Anteile zurückzuführen (vgl. auch Kapitel IR-Spektroskopie).

II. Lösungsmittelabhängigkeit des α , β -Verhältnisses

1. Pyridin/Naphthalin-Gemische

Bei der Aufarbeitung dieser Ansätze wurde zunächst überschüssiges Pyridin unter Rückflussregelung über eine Kolonne abdestilliert, die letzten Anteile wurden dem Gemisch zusammen mit den Phenyl-pyridinen durch Ausschütteln mit konz. HCl entzogen. Infolge der tief-schwarzroten Färbung beider Phasen musste die Zugabe und Abnahme der Säure dabei „blind“ mit Hilfe eines Messzylinders erfolgen. Schliesslich leistete auch eine starke Lichtquelle gute Dienste. Nach Waschen mit Wasser wurden die HCl-Auszüge und Waschwässer getrennt in der üblichen Weise mit Methylenchlorid und Benzol nachbehandelt.

Die vereinigten wässrigen Auszüge wurden unter Kühlung und Rühren mit 40 % KOH alkalisiert, die freigesetzten Phenyl-pyridine in Äther aufgenommen, von einigen Schmierern abgesaugt und nach Trocknen mit Na-Sulfat und Abziehen des Lösungsmittels i.V. destilliert. KP der Hauptmenge 137-160°/11 mm, gelbes Öl.

Die Aufarbeitung der restlichen, von basischen Anteilen befreiten Reaktionslösung erfolgte in der üblichen Weise.

1. Ansatz: 20.0 g 95% NAA = 116 mM, 213.0 g = 2.7 Mol Pyridin und 32.0 g = 250 mM Naphthalin.

Die Ausbeute an Phenyl-pyridinen wurde nicht bestimmt. Phenyl-naphthalin-Fraktion = 4.65 g, das sind bei einem Gehalt von 95.4% = 19% d.Th. Zusammensetzung: 70.7% α - und 29.3% β -Verbindung.

2. Ansatz: 22.0 g 96.1% NAA = 129 mM, 237.3 g = 3.0 Mol Pyridin und 153.8 g = 1.2 Mol Naphthalin.

Phenyl-pyridin-Ausbeute = 3.1 g; Phenyl-naphthalin-Fraktion = 13.5 g, das sind bei einem Gehalt von 96.0% = 49% d.Th. Zusammensetzung: 71.6% α - und 28.4% β -Verbindung.

2. Dimethylformamid/Naphthalin

18.0 g 95.7% NAA = 105 mM, 222.8 g = 2.5 Mol Dimethylformamid und 128.2 g = 1.0 Mol Naphthalin.

Zu Beginn der Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel zusammen mit der gebildeten Essigsäure i.V. unter Rückflussregelung über eine Kolonne abdestilliert; KP der Hauptmenge = 38.5-39°/11 mm. Die weitere Aufarbeitung erfolgte dann nach dem Standardverfahren.

Phenyl-naphthalin-Fraktion = 8.25 g, das sind bei einem Gehalt von 88.0% = 34% d.Th. Zusammensetzung: 75.9% α - und 24.1% β -Verbindung.

3. Äthylenchlorid/Naphthalin

32.0 g 93.7% NAA = 183 mM, 500 ml = 6.35 Mol Äthylenchlorid und 230.7 g = 1.8 Mol Naphthalin.

Zu Beginn der Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel unter Rücklaufregelung über eine Kolonne abdestilliert; KP 81-81.5°. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach dem Standardverfahren.

Phenyl-naphthalin-Fraktion = 24.45 g, das sind bei einem Gehalt von 95.9% = 63% d.Th. Zusammensetzung: 83.6% α - und 16.4% β -Verbindung.

Ob Phenyl-Radikale auch mit Äthylenchlorid in Reaktion getreten sind, wurde nicht untersucht. Man könnte u.a. an die Bildung von Chlorbenzol denken. (Lit. 28, 59).

4. Cyclohexan/Naphthalin

40.5 g 93.7% NAA = 231 mM, 750 ml = 6.95 Mol Cyclohexan, 153.8 g = 1.2 Mol Naphthalin. Zersetzung unter Rühren und ohne Aussenkühlung. Auffallend war bei diesem Ansatz das Auftreten grösserer Mengen dunkler Schmierer.

Phenyl-naphthalin-Fraktion = 7.05 g, das sind bei einem Gehalt von 87.6% = 13% d.Th. Zusammensetzung: 72.1% α - und 27.9% β -Verbindung.

Ob Phenyl-Radikale auch mit Cyclohexan in Reaktion getreten sind, wurde nicht untersucht. GELISSEN u. HERMANS (Lit. 60) beobachteten bei der Zersetzung von BP in Cyclohexan u.a. das Auftreten von Phenyl-cyclohexan.

5. Aceton/Naphthalin

23.1 g 93.7% NAA = 132 mM, 250 ml = 3.4 Mol Aceton und 153.8 g = 1.2 Mol Naphthalin. Zersetzung unter nur gelegentlicher Kühlung. Die Aufarbeitung nahm den üblichen Weg.

Phenyl-naphthalin-Fraktion = 15.52 g, das sind bei einem Gehalt von 87.2% = 50% d.Th. Zusammensetzung: 81.3% α - und 18.7% β -Verbindung.

III. Die Bestimmung der Konkurrenzkonstante Benzol/Naphthalin mittels ^{14}C -Isotopenverdünnung

1. Aktivitätsbestimmung radioaktiver Proben ⁺⁾

Die Durchführung der Aktivitätsbestimmungen erfolgte mittels eines Vibrating-Reed-Electrometer (Model 31, Applied Physics Corp.) und eines stromlos arbeitenden Spannungsschreibers, Multiple Range Recorder (Applied Physics und Honeywell Corp.).

Die Ionisationskammern bestehen aus einem hohlen, evakuierbaren, zylindrischen Metallgefäß, das in der Mitte eine gegen die übrige Kammer sehr hoch isolierte Elektrode ($R > 10^{13}$ Ohm) besitzt. Das durch Nassverbrennung der zu untersuchenden Substanzprobe entstandene CO_2 wird in der Kammer aufgefangen, wobei die β -Strahlung der ^{14}C -Atome in dem die Kammer füllenden Gas Ionen hervorruft, welche bei Anlegen einer Saugspannung von Gefäßwandung und Mittelelektrode gesammelt werden. Der dadurch zustandekommende Ionisationsstrom ist der Intensität der Strahlung direkt proportional und kann daher als Mass für die Aktivität der untersuchten Probe gelten.

Zur Messung des auftretenden Ionisationsstroms stehen nun zwei Verfahren zur Verfügung: Die Steigungs- und die Widerstandsmethode. Beim ersten der beiden Verfahren wird die mit zunehmender Aufladung ansteigende Spannung eines kleinen Kondensators zeitlich verfolgt, während bei der Widerstandsmethode der Spannungsabfall über einen hochohmigen Widerstand beobachtet wird. Bei Verwendung der Steigungsmethode erhält man dabei Gerade unterschiedlicher Neigung, bei der Widerstandsmethode senkrechte, mehr oder weniger um einen Mittelwert schwankende Linien, gemäss konstanter Spannung.

Welche der beiden geschilderten Methoden jeweils zur Verwendung kommt, hängt von der Stärke des Ionisationsstroms, d.h. von der Aktivität der zu untersuchenden Probe ab. Sind die Ströme grösser als 10^{-15} Amp., so ist der Widerstandsmethode der Vorzug zu geben. Zu Beginn jeder Messung wird der Background, ein Nullstrom aufgenommen, der auf verschiedene Ursachen zurückzuführen ist, und stets nach dem Verfahren der Steigungsmethode aufgezeichnet wird. Von Bedeutung für die Auswertung ist der Background jedoch nur bei Proben geringer Aktivität.

Nach Durchführung der Messungen wird auf Grund der erhaltenen Kurven der Ionisationsstrom, der ja der Aktivität direkt proportional ist, errechnet.

⁺⁾ Für ihre stete Hilfsbereitschaft gebührt Herrn Dipl. Chem. M. Appl und Herrn Dr. I. Ugi besonderer Dank, Fr. I. Ziegler danke ich für die Durchführung der Mikroeinwaagen.

Bei der Steigungsmethode ist die Neigung der Geraden gegeben durch $\Delta U / \Delta T$.
 $I = (\Delta E / \Delta T) \cdot C_C$; $C_C \approx 10^{-11}$ F. Bei der Widerstandsmethode wird E direkt
 dem Mess-Streifen entnommen, es gilt $I = U/R$; $R \approx 10^{12}$ Ohm. Da nun
 10^{-16} Amp. 1 Zerfall/sec und $3.74 \cdot 10^7$ Zerfälle/sec = 1 mC entsprechen,
 errechnet sich die Aktivität zu:

$$\text{Akt.} = \frac{I}{10^{-16} \cdot 3.74 \cdot 10^7} \text{ mC};$$

Daraus folgt dann die spez. Aktivität

$$A_{\text{sp.}} = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Einwaage} \cdot \text{Aktivität}}$$

in mC/Mol.

Da bei Tracer-Versuchen keine Absolutmessungen notwendig sind, kann man auf eine Eichung des Gerätes verzichten, doch ist es, wenn im Laufe einer Messung nach der Steigungs- und Widerstandsmethode gemessen wird, notwendig, die Ergebnisse der beiden Verfahren aufeinander abzustimmen; man vermisst eine Probe geeigneter Aktivität auf beiden Wegen und errechnet daraus einen Umrechnungsfaktor.

Unter günstigen Bedingungen kann die Genauigkeit der Messung $\pm 1\%$ betragen.

2. Nassverbrennung organischer Substanzen

Bei der von VAN SLYKE (Lit. 91) begründeten Methode der Nassverbrennung wird die zu untersuchende Probe durch die Einwirkung eines aus rauchender Schwefelsäure, konz. Phosphorsäure und CrO_3 bestehenden „Oxydanten“ auf die mit KJO_3 vermischte Substanz bei höherer Temperatur quantitativ zu CO_2 und H_2O oxydiert. Die dazu verwendete Apparatur wurde im Prinzip von NEVILLE (Lit. 101) entwickelt und ist in (Lit. 92) zeichnerisch festgehalten.

Das eigentliche Oxydationsgefäß bestand aus einem mit Gasableitungsansatz versehenen zylindrischen Glasgefäß mit abgerundetem Boden, das einen mit Zutropfrohr versehenen Aufsatz trug, der über einen Dreiwege-Hahn mit einer CO_2 -Bombe, bzw. einem als Tropftrichter dienenden kleinen Reservoir verbunden war. Die Oxydationsprodukte passierten zunächst ein auf -60° gekühltes U-Rohr, ein mit etwas Silberwolle und PbO_2 gefülltes kurzes Rohr, das mittels einer mit p-Cymol beschickten Hohlgranate geheizt wurde, und gelangten über eine, durch eine Art Hg-Manometer verschlossene, kleine Glasfritte in die Ionisationskammer.

Bei jeder Verbrennung kamen zwei Ionisationskammern zur Verwendung, die nach Vermessung des Backgrounds auf mindestens $5 \cdot 10^{-2}$ mm evakuiert wurden. Die in einem Quarzgläschen eingewogene Substanzprobe von etwa 20 mg wurde mit KJO_3 überschichtet, in das Oxydationsgefäß gebracht und dieses in die Apparatur eingesetzt. Alle Schliffe in der Nähe des Oxydationsgefäßes wurden mit sirupöser Phosphorsäure, alle anderen schwach mit Silikonfett gedichtet und sämtliche Schliff-Verbindungen durch Federn gesichert. Nach kurzem Spülen mit CO_2 wurde die evakuierte Kammer 1 eingesetzt, wobei der Hg-Verschluss das Eindringen eines Gasstromes nach Öffnen der Kammer verhinderte. Der Tropftrichter des Oxydationsgefäßes wurde nun mit 15 ml Oxydant beschickt (Dreiwege-Hahn in 0-Stellung!), die ganze Apparatur nochmals überprüft, schliesslich der Oxydant bis auf einen kleinen Rest zugetropft und der Hahn wieder in 0-Stellung gebracht. Es wurde nunmehr erst vorsichtig, dann kräftiger bis zum Auftreten von CO_2 -Nebeln erhitzt, dabei öffnet und schliesst sich je nach den gegebenen Druckverhältnissen das Hg-Ventil und das Verbrennungs- CO_2 strömt in die evakuierte Kammer. Nach etwa 10 Minuten wurde begonnen, unter gelegentlichem weiteren Erhitzen, über den Dreiwege-Hahn mit Bomben- CO_2 zu spülen, bis die erste Ionisationskammer gefüllt war. Sobald dies der Fall war, riss der Hg-Meniskus an der Fritte ab, die gefüllte Kammer wurde ausgebaut — Dreiwege-Hahn in 0-Stellung — und die evakuierte Kammer 2 eingesetzt. Nun wurden nochmals 5 ml Oxydant bis auf einen geringen Rest zugetropft und wie zuerst verfahren, nur wurde nach kurzem Erhitzen sofort zu Dauerspülung mit Bomben- CO_2 übergegangen, bis auch die zweite Kammer gefüllt war. Nach einer Wartezeit von 20-30 Min. erfolgte dann die Messung.

Bei richtiger Durchführung der Verbrennung war nahezu das gesamte aktive CO_2 bereits in Kammer 1 enthalten. Nach Beendigung der Messung wurden beide Kammern mehrmals durch eine mit Natron-asbest gefüllte Falle evakuiert.

Der zur Verwendung kommende Oxydant wurde nach VAN SLYKE (Lit. 91) durch Erhitzen eines Gemisches von 25 g Chrom-VI-Oxyd, 167 ml sirupöser Phosphorsäure ($d = 1.7$) und 333 ml rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) dargestellt. Aufbewahrung in einer gut gereinigten Schliffflasche.

Test-Verbrennungen von inaktivem Diphenyl zeigten, dass die Verbindung unter den verwendeten Bedingungen tatsächlich vollständig zu CO_2 und H_2O oxydiert wurde. Für diese Vorversuche wurde die von SCHMID (Lit. 93, 92) beschriebene Apparatur verwendet, das entstandene CO_2 in absolut karbonatfreier NaOH (vgl. S. 87) aufgefangen und nach Fällung als BaCO_3 direkt ausgewogen.

3. Durchführung der Versuche

a) Standardverfahren

Das Phenylierungsagens wurde in der üblichen Weise in einer Lösung von reinem Naphthalin in absolutem, thiophenfreiem Benzol zur Zersetzung gebracht. Vor Beginn der Aufarbeitung wurde mit einer genau abgewogenen Menge C^{14} -markierten Diphenyls von bekannter Aktivität versetzt. Sämtliche Lösungsmittel wurden über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Das durch Vakuumdestillation gewonnene Roh-Naphthalin wurde zweimal aus Methanol umgelöst, die Mutterlauge nach zweimaligem Einengen mit dem Destillationsrückstand vereinigt. Bei dessen im Schmitt-Coutelle-Kolben vorgenommenen Vakuum-Destillation wurde zunächst ein aus restlichem Naphthalin und Diphenyl bestehender Vorlauf abgetrennt, dann wurde wie üblich das gesamte, bei Wasserstrahl-Vakuum flüchtige Material übergetrieben.

Der Diphenyl-haltige Vorlauf wurde in wenig heissem Methanol gelöst und vorsichtig mit einer Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure in heissem Methanol versetzt. Das Gemisch wurde kurz aufgeköcht, das ausgefallene Naphthalin-Pikrat nach dem Erkalten auf einer G 3-Glasfritte abgesaugt und gut mit Petroläther (KP 40-80°) nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde über die Kolonne abgezogen, der verbleibende Rückstand nochmals von Resten Pikrat und Pikrinsäure abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Letzte Anteile des Fällungsmittels können dann allenfalls noch durch Ausschütteln mit verd. NaOH und Wasser entfernt werden. Der Petroläther wurde wieder über eine Kolonne abgetrieben und das zurückbleibende Roh-Diphenyl aus einem kleinen Fraktionierkolben i.V. destilliert. Das dabei erhaltene Destillat wurde wiederholt aus wenig Methanol umgelöst, und das schmelzpunktreine Produkt erneut der Aktivitätsbestimmung unterworfen. Der Rückstand der Diphenyl-Destillation sowie die Kristallisationsmutterlaugen wurden mit der Phenyl-naphthalin-Fraktion der Schmitt-Coutelle-Destillation vereinigt.

Das Gemisch der rohen Phenyl-naphthaline wurde nach Abziehen des Lösungsmittels in der üblichen Weise im Claisenkolben i.V. destilliert, wobei, um Verluste zu vermeiden, kein Vorlauf mehr abgetrennt wurde. KP der Hauptmenge 175-190°/11 mm. Die Destillation wurde unter Steigerung der Badtemperatur und Fächeln zu Ende geführt. Die Phenyl-naphthalin-Fraktion wurde dann ohne weitere Reinigung der IR-Analyse unterworfen.

b) Phenyl-azo-triphenylmethan als Radikalgenerator

1. Ansatz: 20.9 g = 60 mM PATM, 140.6 g = 1.8 Mol Benzol und 77.0 g = 0.6 Mol Naphthalin. Zersetzung unter Rühren in Stickstoff-Atmosphäre.

Vor Beginn der Aufarbeitung wurde mit 11.115 mg hochaktivem und 502.580 mg inaktivem Diphenyl versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte nach dem üblichen Schema, zu Beginn wurde restliches Triphenyl-methyl durch Durchsaugen von Luft entfernt. Es wurden 56.7 g Rein-Naphthalin zurückerhalten. Bei der Schmitt-Coutelle-Destillation wurde bis zu einer Bad-Temp. von 145°/14 mm ein diphenyl-haltiger Vorlauf von 11.4 g abgetrennt. Pikrat-Fällung mit 20.4 g Pikrinsäure. Da sich das Naphthalinfreie Roh-Diphenyl als Triphenylmethan-haltig erwies, wurde in der früher (S. 58) beschriebenen Weise mit überschüssiger 2n HNO₃ gekocht, das Diphenyl in Petroläther aufgenommen und von unlöslichem Triphenyl-carbinol abfiltriert. Die Entfernung der letzten Reste Tritanol geschah durch Ausschütteln mit 72% HClO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das verbleibende Roh-Diphenyl erneut i.V. destilliert und schliesslich durch Umlösen aus Methanol gereinigt. Ausbeute an Reinprodukt = 160 mg, dazu noch 94 mg aus der Mutterlauge.

Die Phenyl-naphthalin/Triphenylmethan-Fraktion der Schmitt-Coutelle-Destillation wurde nochmals im Schwertkolben destilliert. Ausbeute = 20.77 g. IR-Analyse ohne weitere Vorbehandlung.

Auswertung: Die Phenyl-naphthalin/Triphenylmethan-Fraktion zeigte einen Phenyl-naphthalin-Gehalt von 37.2% (Zusammensetzung: 78.4% α - und 21.6% β -Verbindung). Daraus folgt eine Phenyl-naphthalin-Ausbeute von 7.73 g, das sind 63% d.Th. Diphenyl: Aktivität des Markierungs-Diphenyls = 28.89 mC/Mol; Aktivität des isolierten Produktes = 0.179 mC/Mol. Daraus folgt, nach Abzug des zugesetzten Diphenyls eine Ausbeute von 1.28 g = 8.3 mM = 13.8% d.Th. Dies ergibt, unter Berücksichtigung des molaren Verhältnisses Benzol/Naphthalin, eine Konkurrenzkonstante von 13.65

c. Nitroso-acetanilid als Radikalgenerator

1. Ansatz: 10.4 g 94.8% NAA = 60 mM, 281.2 g = 3.6 Mol Benzol und 77.0 g = 600 mM Naphthalin.

Vor Beginn der Aufarbeitung wurde mit 11.539 mg hochaktivem Diphenyl versetzt. Da die IR-Spektren zeigten, dass Acetanilid, zumal in geringen Mengen, die Bestimmung der Phenyl-naphthaline nicht beeinträchtigt, wurde bei den radioaktiven Ansätzen auf eine Abtrennung des eingeschleppten Anilids verzichtet.

Es wurden 56.4 g Rein-Naphthalin zurückerhalten. Der diphenyl-haltige Vorlauf der Schmitt-Coutelle-Destillation betrug 15.2 g; Badtemp. bis 125°/11 mm. Pikratfällung mit 27.1 g Pikrinsäure. Ausbeute an reinem Diphenyl = 190 mg, dazu noch 37 mg aus den Mutterlauge. Phenyl-naphthalin-Fraktion = 8.45 g.

Auswertung: Phenyl-naphthaline: Gehalt = 67.5% (Zusammensetzung = 80.4% α - und 19.6% β -Verbindung). Daraus folgt eine Ausbeute von 5.70 g, das sind 27.9 mM oder 47% d.Th. Diphenyl: Aktivität des Markierungs-Diphenyls = 28.89 mC/Mol; Aktivität des isolierten Produktes = 0.188 mC/Mol. Daraus folgt eine Ausbeute von 1.76 g Diphenyl = 11.4 mM = 19% d.Th. Konkurrenzkonstante Benzol/Naphthalin = 1 : 14.65.

2. Ansatz: 10.4 g 94.8% NAA = 60 mM, 140.6 g = 1.8 Mol Benzol und 77.0 g = 600 mM Naphthalin.

Vor Beginn der Aufarbeitung wurde mit 11.876 mg hochaktivem und 579.807 mg inaktivem Diphenyl versetzt. Es wurden 58 g Rein-Naphthalin zurückerhalten. Der diphenyl-haltige Vorlauf der Schmitt-Coutelle-Destillation betrug 13.5 g; Badtemp. bis 140°/11 mm. Pikratfällung mit 24.0 g Pikrinsäure. Ausbeute an reinem Diphenyl = 84 mg. Phenyl-naphthalin-Fraktion = 8.38 g.

Auswertung: Phenyl-naphthaline: Gehalt = 74.0% (Zusammensetzung = 80.4% α - und 19.6% β -Verbindung). Daraus folgt eine Ausbeute von 6.20 g = 30.35 mM oder 50.6% d.Th. Diphenyl: Ausgangsaktivität = 28.89 mC/Mol; Aktivität des isolierten Produkts = 0.216 mC/Mol. Daraus folgt nach Abzug des zugesetzten Diphenyls eine Ausbeute von 1.00 g = 6.5 mM = 10.8% d.Th. Konkurrenzkonstante Benzol/Naphthalin = 1 : 14.1.

d) Benzoylperoxyd als Radikalgenerator

1. Ansatz: 14.95 g 97% BP = 60 mM, 140.6 g = 1.8 Mol Benzol und 77.0 g = 600 mM Naphthalin. Zersetzung unter mechanischem Rühren.

Vor Beginn der Aufarbeitung wurden 11.180 mg hochaktives und 511.597 mg inaktives Diphenyl zugegeben. Freie und esterartig gebundene Benzoesäure wurden gemeinsam durch 14stündiges Kochen mit einer Lösung von 28 g KOH in 300 ml Methanol entfernt, Diphenyl und Phenyl-naphthalin der Verseifungslösung nach Abziehen der Hauptmenge Methanol durch wiederholtes Ausschütteln mit Methylenchlorid entzogen. Die weitere Aufarbeitung folgte dem Standardverfahren. Es wurden 60.6 g Rein-Naphthalin zurückerhalten. Der diphenyl-haltige Vorlauf der Schmitt-Coutelle-Destillation betrug 6.2 g; Badtemp. bis 165°/14 mm. Pikratfällung mit 11.4 g Pikrinsäure. Ausbeute an reinem Diphenyl = 183 mg, dazu noch 172 mg aus der Mutterlauge.

Die Schmitt-Coutelle-Destillation der Phenyl-naphthalin-Fraktion erfolgte nach Abtrennung des diphenyl-haltigen Vorlaufs zunächst bis zu einer Badtemp. von 285° im Wasserstrahl-Vakuum, dann noch bis zu einer Badtemp. von 290°

bei 0,3 mm an der Ölpumpe. Schliesslich wurde nach Vereinigung mit den Endmutterlaugen der Diphenyl-Kristallisation nochmals im Claisenkolben destilliert. Phenyl-naphthalin-Fraktion, KP bis etwa $200^{\circ}/11$ mm, Badtemp. bis 260° (Fächeln); 5,775 g. Nachlauf: Badtemp. bis $265^{\circ}/0,4$ mm, zähes gelbes Öl.

Auswertung: Da die Phenyl-naphthalin-Fraktion bereits stark durch höhermolekulare Störsubstanzen verunreinigt war, konnte die Bestimmung der beiden Isomeren nicht in der sonst üblichen Weise, getrennte Bestimmung von α - und β -Komponente auf Grund spezifischer Banden, vorgenommen werden, sondern musste als Summenbestimmung mit Hilfe der beiden Isomeren gemeinsamen, ungestörten Bande durchgeführt werden. Näheres s. im Kapitel IR-Methodik. Leider erwies sich eine destillative Abtrennung der Störkomponenten als unmöglich, vor allem da die Fraktion recht grob geschnitten werden musste, um Verluste an Phenyl-naphthalinen zu vermeiden.

Gehalt der Phenyl-naphthalin-Fraktion = 57,35%. Daraus folgt eine Ausbeute von 3,31 g = 27% d.Th. Diphenyl: Ausgangsaktivität = 28,89 mC/Mol; Aktivität des isolierten Produktes = 0,270 mC/Mol. Daraus folgt nach Abzug des zugesetzten Diphenyls eine Ausbeute von 673 mg = 4,5 mM = 7,3% d.Th.. Konkurrenzkonstante Benzol/Naphthalin = 1 : 11,1.

2. Ansatz: 22,5 g 97% BP = 90 mM, 210,9 g = 2,7 Mol Benzol und 115,5 g = 900 mM Naphthalin. Zersetzung unter mechanischem Rühren.

Vor Beginn der Aufarbeitung wurden 17,991 mg hochaktives und 519,685 mg inaktives Diphenyl zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte nach dem bereits geschilderten Verfahren. Abtrennung der Benzoesäure durch 13stündiges Kochen mit einer Lösung von 42 g KOH in 375 ml Methanol. Rein-Naphthalin = 89,2 g. Der diphenyl-haltige Vorlauf der Schmitt-Coutelle-Destillation betrug 11,25 g; Badtemp. bis $160^{\circ}/11$ mm. Die Phenyl-naphthalin-Fraktion wurde bis zu einer Badtemp. von $290^{\circ}/11$ mm übergetrieben. Pikratfällung mit 20,0 g Pikrinsäure. Ausbeute an reinem Diphenyl = 338 mg, dazu noch eine weitere Portion aus der Mutterlauge. Phenyl-naphthalin-Fraktion (nach einer zweiten Destillation im Claisenkolben) = 9,13 g; Nachlauf, zähes gelbes Öl, = 2,90 g.

Auswertung: Die Phenyl-naphthalin-Bestimmung musste aus den oben dargelegten Gründen wieder als Summen-Bestimmung α - + β -Komponente vorgenommen werden. Gehalt = 55,4%. Daraus folgt eine Ausbeute von 5,06 g = 24,8 mM oder 27,5% d.Th. Diphenyl: Ausgangsaktivität = 30,65 mC/Mol. Aktivität des isolierten Produktes = 0,327 mC/Mol. Daraus folgt eine Ausbeute von 1,15 g = 7,5 mM = 8,3% d.Th. Konkurrenzkonstante Benzol/Naphthalin = 1 : 10,0.

e) Testversuch

Es galt die Frage zu klären, ob das Phenyl-naphthalin-Gemisch der BP-Ansätze im Zuge der alkalischen Esterverseifung besonderer Autoxydationsgefahr ausgesetzt ist.

Ein künstliches Gemisch der reinen Isomeren von 1877.8 mg (80.1% α - und 19.9% β -Verbindung) wurde mit einer methanolischen Lösung von 22 g KOH 16 Std. am Rückfluss gekocht, das Methanol über eine Kolonne abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, das Phenyl-naphthalin-Gemisch ausgeäthert, gewaschen, getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels i.V. destilliert. Ausbeute = 1908.5 mg. Die IR-Analyse zeigte einen Phenyl-naphthalin-Gehalt von 1860 mg; 80.4% α - und 19.6% β -Verbindung. Es scheint also bei der alkalischen Verseifung keine anormal hohe Autoxydationsgefahr zu bestehen.

G. Phenylierung des Cumols

I. Zur IR-Analyse der Cumol-Phenylierungsgemische

Wie bereits erwähnt, liegen für die im folgenden geschilderten Versuche nur sehr wenige quantitative Daten vor. (Tab. 6, S. 26). Die Gründe dafür sind vor allem das Vorliegen stark komplexer Reaktionsgemische, das Auftreten störender Banden unbekannter Herkunft, starke Verzerrungen des Spektrums, sowie das Fehlen charakteristischer Banden z.B. bei o-Phenyl-cumol. Andere Arbeitskreise scheinen bei der Bearbeitung des Problems erfolgreicher gewesen zu sein (Lit. 24, 25, 55), doch stimmen die eigenen Beobachtungen nicht immer mit den dort publizierten Ergebnissen überein.

Die zur quantitativen Bestimmung, bzw. Identifizierung der Produkte herangezogenen Banden wurden bereits in Tab. 9 (S. 57) zusammengestellt.

o-Phenyl-cumol besitzt keine ungestörten Banden. In Frage kommt allenfalls eine Schulterbande bei 12.9 μ , die jedoch häufig durch Dicumyl (13.00) völlig überdeckt wird. Ausserdem absorbiert auch Diphenyl bei 12.87 μ . Neben dieser gestörten Bande zeigt Diphenyl auch Absorption bei 13.57 μ . Diese Bande wird jedoch in Gemischen häufig nur schwach ausgeprägt und durch p-Phenyl-cumol (13.65) gestört. Die p-Phenyl-cumol-Bande bei 11.95 μ wird bei zu energischer Destillation durch höhermolekulare Produkte beeinträchtigt. Ob in die Dicumyl-Bande bei 8.68 μ bei den NAA-Ansätzen höhermolekulare Anteile eingehen, ist noch nicht sicher geklärt.

Auch p-Terphenyl, Diphenyl-propan und α -Methyl-stilben besitzen keine (im Rahmen der vorliegenden Gemische) auswertbaren Banden.

Der KBr-Bereich bot keine besseren Arbeitsmöglichkeiten.

Am besten auszuwerten waren noch die Spektren der BP-Ansätze. Die Banden zeigten sich gut ausgeprägt und kaum verzerrt. Die o-Phenyl-cumol-Bande war jedoch völlig durch Dicumyl überdeckt. Es gelang nicht, das Dicumyl präparativ weitgehend genug abzutrennen. Der Vorlauf der Gemische wies eine Bande unbekannter Herkunft bei 12.4μ auf.

Die Spektren der mit NAA durchgeführten Ansätze waren nur schwierig auszuwerten. Vor allem im Bereich $8-10 \mu$ erhebliche Verzerrungen und starker Background, vermutlich durch höhermolekulare Anteile hervorgerufen. Die destillative Trennung von Hauptfraktion und Nachlauf erwies sich hier als bedeutend schwieriger als bei den BP-Ansätzen, da der Siedepunkt kontinuierlich anstieg und die dort als „Destillations-Indikator“ verwendbaren grösseren Mengen Dicumyl hier fehlten. Eine Bande unbekannter Herkunft trat bei 13.83μ auf.

Bei den PATM-Ansätzen erschwerte restliches Triphenyl-methan die Auswertung. Reproduzierbare Banden unbekannter Herkunft traten bei 8.45 , 10.62 und 12.37μ auf. Der Siedepunkt spricht gegen eine Verursachung durch Trityl-phenyl-propan, das hypothetische Kombinationsprodukt von Cumyl- mit Trityl-Radikalen.

II. Durchführung der Ansätze

1. Benzoylperoxyd als Radikalgenerator

1. Ansatz: Unter mechanischem Rühren wurden $62.5 \text{ g } 97\% \text{ BP} = 250 \text{ mM}$ im Laufe von 8 Std. chargenweise in $301.0 \text{ g} = 2.5 \text{ Mol Cumol}$ bei 80° eingetragen. Nach Beendigung der Umsetzung (96 Std.) wurde das entstandene Benzol und danach überschüssiges Cumol unter Rücklaufregelung i.V. abdestilliert. Benzol wurde durch Überführung in m-Dinitro-benzol vom FP 90° charakterisiert.

Im Destillationsrückstand wurde nach Aufnehmen in Äther Benzoesäure durch wiederholtes Ausschütteln mit $20\% \text{ KOH}$ abgetrennt. Nach Waschen der Ätherlösung wurden beide Phasen durch Absaugen von einigen Schmierern befreit und die wässrig-alkalischen Auszüge nochmals nachgeäthert.

Nach Ansäuern mit konz. HCl und Ausäthern der wässrigen Lösung wurde die rohe Benzoesäure i.V. destilliert; KP $129-131^\circ/11 \text{ mm}$, Ausbeute = 15.4 g . Eine geringe zweite Fraktion ging bei $215^\circ/11 \text{ mm}$ über. Nach zweimaligem

Umlösen aus Methanol schwach verfilzte weisse Nadeln vom FP 220-221°. Misch-FP mit p-Phenyl-benzoesäure: 219.5-220.5°.

Aus der von Benzoesäure befreiten ätherischen Lösung wurde das Solvens über eine Kolonne abgezogen, der Rückstand zur Verseifung der Ester-Anteile 15 Std. mit einer Lösung von 30 g NaOH in 350 ml Methanol gekocht. Die Hauptmenge Methanol wurde über eine Kolonne abdestilliert, der Rückstand mit Äther perforiert. Aufarbeitung der wässrig-alkalischen Lösung ergab 11.9 g eines bräunlichen Verseifungsproduktes. Nach Entfernung des Benzoesäure-Anteils mit Hilfe von NaHCO₃ konnte durch Vakuumdestillation nur eine sehr geringe Menge hochsiedender phenolischer Produkte erhalten werden.

Der Rest des Reaktionsgemisches wurde nach Abziehen des Äthers zweimal i.V. destilliert. Nur geringer Teer-Rückstand. Fraktion 1, KP bis 50°/11 mm, entfärbte eine Lösung von Brom in Eisessig. Das IR-Spektrum zeigte neben restlichem Cumol wie erwartet die Anwesenheit von α-Methyl-styrol. Fraktion 2, KP 85-90°/11 mm, erstarrte nach Kühlen im Eisschrank zum grössten Teil. Weisse Kristalle, nach Absaugen und Umlösen aus Petroläther (KP 30-60°) FP 33-34°. Die Substanz konnte durch Überführung in das p-Nitro-benzoat, FP 133.5-135° als α-Cumyl-alkohol, Phenyl-dimethyl-carbinol identifiziert werden. Das IR-Spektrum bestätigte diesen Befund. Aus der Mutterlauge des Carbinols konnte in geringer Menge ein Semicarbazon vom FP 199-200° erhalten werden. Misch-Schmelzpunkt mit Aceto-phenon-Semicarbazon = 199-200°.

Auch in Fraktion 3, KP 90-120°/11 mm wurde Cumylalkohol nachgewiesen. Die isolierte Gesamtmenge der Verbindung betrug etwa 3 g; weitere Anteile sind zweifelsohne in den flüssigen Anteilen der Fraktionen enthalten.

Fraktion 4, KP 120-200°/11 mm, erstarrte zum grössten Teil. Das IR-Spektrum zeigte die Anwesenheit von Dicumyl, m- und p-Phenyl-cumol sowie Diphenyl. Die Anwesenheit von o-Phenyl-cumol darf mit Sicherheit angenommen werden.

Über die beschränkten, bis jetzt vorliegenden analytischen Ergebnisse unterrichtet Tab. 6 (S. 26).

2. Ansatz: 37.5 g 97% BP = 150 mM, 903.0 g = 7.5 Mol Cumol. Die Aufarbeitung folgte dem oben geschilderten Verfahren, doch wurde auf die Isolierung und Charakterisierung einiger Nebenprodukte verzichtet. Nach Abtrennung der Benzoesäure und Esteranteile wurde i.V. fraktioniert. Das IR-Spektrum eines zähen gelben Nachlaufs zeigte noch die Anwesenheit geringer Reste Dicumyl. Der spröde schwarze Destillationsrückstand betrug nur 2 g.

Die einzelnen Fraktionen wurden nochmals destilliert und dabei folgende Anteile aufgefangen:

1.) KP bis 115°/11 mm, Hauptmenge bei 88-92°, 10.2 g, leicht gelbliches Öl. Das IR-Spektrum zeigte die Anwesenheit von Cumol, Acetophenon, Methylstyrol und vor allem Cumyl-alkohol. Der Gehalt des letzteren betrug auf Grund einiger IR-Testgemische 7.7 g, das sind 37% d.Th., wenn 1 Mol Carbinol/Mol BP gebildet werden kann.

2.) KP 115-174°/11 mm, 16.85 g. Die Vorlage wurde gewechselt, als das vorwiegend aus Dicumyl bestehende Destillat nicht mehr sofort im Kühlerrohr erstarrte, sondern in öliger Form verblieb und nur noch langsam einige Kristallnadeln abschied. Das IR-Spektrum zeigte die Anwesenheit grosser Mengen Dicumyl, ferner waren Phenyl-cumole und etwas Diphenyl vorhanden. Die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse der IR-Analyse zeigt Tabelle 6.

3.) Öliger Nachlauf. Das IR-Spektrum zeigte noch die Anwesenheit von etwas Dicumyl; diese Anteile sind in Tab. 6 mit berücksichtigt.

Wie bereits erwähnt, war in den vorliegenden Gemischen die Bestimmung des o-Phenyl-cumols noch nicht möglich. Es wurde deshalb versucht, durch Abtrennung der Hauptmenge Dicumyl auch dieses Isomere einer Bestimmung zugänglich zu machen. 11.78 g der Fraktion 2 wurden mit Petroläther (KP 40 bis 80°) angeteigt, scharf abgesaugt und nachgewaschen. Die eingeeengten Mutterlaugen wurden mit Methanol angerieben und nach Kühlung erneut abgesaugt. Dieser Prozess wurde nochmals wiederholt, die Endmutterlauge i.V. destilliert. So wurden neben einem geringen Nachlauf 6.53 g Dicumyl vom FP 116.5-117.5° und 4.54 g Destillat erhalten. Leider war jedoch die fragliche o-Phenyl-cumol-Bande nur sehr schwach als flache Schulter ausgeprägt, so dass eine Bestimmung noch nicht in Frage kam. Auch die restlichem Dicumyl zuzuordnenden Banden waren nunmehr so schlecht ausgebildet, dass die Bestimmung dieser Restbestände gleichfalls von recht mässiger Genauigkeit gewesen wäre.

Testversuch Cumol/Sauerstoff

Durch 500 ml Cumol wurde bei 80° und Tageslicht 10 Std. aus einer Gas-einleitungsfritte ein Sauerstoffstrom geleitet. Die Aufarbeitung folgte dem bei den NAA-Ansätzen geschilderten üblichen Verfahren (ohne Verseifungsreaktion).

Das IR-Spektrum der letzten Reste Cumol liess keine Fremdbanden erkennen.

2. Nitroso-acetanilid als Radikalgenerator

1. Ansatz: 36.0 g 94.3% NAA = 207 mM wurden in 1202 g = 10 Mol Cumol bei Raumtemperatur unter Rühren zersetzt.

Nach Zusatz von 80 ml CCl_4 als Schlepper wurde das gebildete Benzol über eine Kolonne abdestilliert. Nach Nitrierung und Umlösen aus Methanol wurden 11.92 g m-Dinitro-benzol erhalten, entsprechend 5.54 g Benzol. Bei dieser Ausbeute handelt es sich um einen Mindestwert.

Unverändertes Cumol wurde i.V. unter Rücklaufregelung über eine Kolonne abgezogen, KP $37-38^\circ/11$ mm, der Rückstand im Schmitt-Coutelle-Kolben (Lit. 61) i.V. destilliert. Nach der Acetanilidverseifung mit methanolischer KOH wurde wie üblich aufgearbeitet und schliesslich zweimal i.V. destilliert. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten: 1.) KP $-85^\circ/11$ mm, 2.90 g IR-Spektrum: Cumol, viel Methyl-styrol, etwas Acetophenon. 2.) KP der Hauptmenge $140-185^\circ/11$ mm, 5.84 g, rotorange Flüssigkeit mit geringen festen Anteilen. Das IR-Spektrum zeigte die Anwesenheit von Dicumyl, Phenyl-cumolen und Diphenyl. Die Diphenyl-Menge scheint dabei grösser zu sein als bei den BP-Ansätzen. — Fraktion 3.) Aus feinkörnigen, festen Anteilen bestehender roter Nachlauf; 1.41 g; 4.) Schmier-Nachlauf.

Nach Aufnahme der IR-Spektren wurden die Fraktionen 2-4 mit Petroläther angerieben, abgesaugt, die festen Anteile i.V. destilliert und aus Benzol umgelöst. Kristallblättchen vom FP $206.5-207.5^\circ$. Misch-FP mit p-Terphenyl ergab keine Depression.

2. Ansatz: 31.5 g 94.3% NAA = 181 mM, 210.5 g = 1.75 Mol Cumol. Zersetzung bei Raumtemperatur unter Rühren und gelinder Aussenkühlung.

Die Aufarbeitung folgte dem beim 1. Ansatz geschilderten Verfahren. m-Dinitrobenzol: 8.5 g, entsprechend 3.95 g Benzol; Mindestausbeute. Die IR-Spektren der bei den abschliessenden Vakuumdestillationen erhaltenen Fraktionen (Hauptfraktion = 5.34 g) zeigten die Anwesenheit der bereits beim 1. Ansatz beobachteten Produkte. Bemerkenswert wieder die starke Ausprägung der Diphenyl-Bande.

3. Ansatz: 27.0 g 94.3% NAA = 155 mM, 360.6 g = 3.0 Mol Cumol. Zersetzung unter Rühren und starker Aussenkühlung; Innentemperatur nicht über 5° . Nachts wurde durch Aussenkühlung mit Trockeneis „eingefroren“. Nach mehr als einer Woche wurde die Reaktion als beendet betrachtet. Wie auch bei den vorhergehenden Ansätzen traten schon bald nach Einsetzen der Reaktion feste braune Ausscheidungen auf, die hier besonders reichlich ausfielen und abgesaugt wurden.

Die weitere Aufarbeitung folgte dem bekannten Verfahren. Auch die IR-Spektren brachten keine Neuigkeiten; Hauptfraktion = 3.18 g. Zwar sind schwache Andeutungen für das Auftreten von α -Methyl-stilben vorhanden, doch ist das Spektrum dieser Verbindung zu arm an charakteristischen Banden, um eine sichere Entscheidung zuzulassen.

4. Ansatz: 32.4 g 94.8% NAA = 187 mM, 1384 g = 11.5 Mol Cumol. Das zur Verwendung kommende NAA wurde in 350 ml = 301 g des Cumols bei etwa -10° gelöst und aus einem gekühlten Tropftrichter im Laufe von 2 Std. der Hauptmenge Cumol unter Rühren bei 80° zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt 18 Std. auf $80 \pm 2^{\circ}$ gehalten und dann in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die bei den „kalten“ Ansätzen schon während der Reaktion auftretenden braunen Schmierer fehlten hier. Sonst bot der Ansatz – leider – keine Besonderheiten. Hauptfraktion = 6.94 g.

5. Ansatz: Parallelansatz mit geringerem Cumol-Überschuss. 31.5 g 94.8% NAA = 182 mM, 507.5 g = 4.22 Mol Cumol. Wie beim 7. Ansatz wurde das NAA in 350 ml gekühltem Cumol gelöst und der auf 80° erwärmten Restmenge zugetropft.

Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise. Auf die Acetanilid-Verseifung wurde zunächst verzichtet. Da das Spektrum des Vorlaufs daraufhin neue Banden zeigte, wurde mit methanolischer NaOH verseift, mit HCl angesäuert und in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde durch Behandlung mit p-Nitro-benzoylchlorid/Pyridin ein p-Nitrobenzoat vom FP 130.5° erhalten, das beim Misch-FP mit der entsprechenden Verbindung des α -Cumyl-alkohols eine Depression zeigte, sich aber als identisch mit dem Nitro-benzoat des Phenols erwies. Es muss also ursprünglich Phenyl-acetat vorgelegen haben.

Das IR-Spektrum der Dicumyl- und Phenyl-cumol-haltigen Hauptfraktion zeigte zwar einen etwas gesteigerten Gehalt an Dicumyl, doch war die Ausbeute nach wie vor sehr schlecht und das Spektrum wie üblich stark verzerrt und durch Banden unbekannter Herkunft beeinträchtigt.

6. Ansatz: 39.5 g 94.8% NAA = 228 mM, 961 g = 8.0 Mol Cumol. Das trockene NAA wurde im Laufe von 8.5 Std. chargenweise u. unter Rühren in Abständen von 15 Min. in das auf 80° erwärmte Cumol eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde in der üblichen Weise durch Vakuumdestillation aufgearbeitet. Die Menge der Hauptfraktion, KP $110-183^{\circ}/11$ mm betrug 9.22 g. Gewisse IR-Banden sprechen für das Auftreten von α -Cumyl-carbinol, doch bedarf der Befund noch weiterer Überprüfung.

3. Phenyl-azo-triphenylmethan als Radikalgenerator

1. Ansatz: 34.85 g = 0.1 Mol PATM wurden in 120.0 g = 1.0 Mol Cumol bei 45° in Stickstoff-Atmosphäre zur Zersetzung gebracht. Die entwickelte N₂-Menge betrug 2.3 L = 91% d.Th. Nach Durchsaugen von Luft und Entfernung des gebildeten Tritylperoxyds wurde überschüssiges Cumol unter Rücklaufregelung über eine Kolonne abdestilliert, der verbleibende Rückstand der Vakuumdestillation im Schmitt-Coutelle-Kolben unterworfen; Badtemp. bis 275°. Bei Fortsetzung der Destillation an der Ölpumpe wurde eine kleine Menge weisser Kristalle erhalten, die nach Umlösen aus Benzol bei 274-275° schmolzen und sich als identisch mit Tetraphenyl-methan erwiesen.

Die Hauptfraktion wurde im Claisenkolben nochmals i.V. destilliert. Dabei wurden erhalten: Fraktion 1.) KP -50°/11 mm; Das IR-Spektrum zeigte die Anwesenheit von Cumol und Methyl-styrol. Fraktion 2.) KP der Hauptmenge 130-200°/11 mm, kristallin erstarrend, 12.13 g. Das Gemisch wurde mit Methanol angerieben, abgesaugt und mehrmals gründlich mit Methanol gewaschen. 6.25 g Triphenylmethan vom FP 91-92°; das IR-Spektrum liess keine Fremdbanden erkennen. Das Filtrat wurde nochmals i.V. destilliert, KP 90-185°/11 mm, Hauptmenge bei 150-170°. Das IR-Spektrum zeigte neben restlichem Tritan die Anwesenheit von o-, m- und p-Phenylcumol, sowie von Diphenyl. Ferner traten einige Banden unbekannter Herkunft auf, die keiner der genannten Verbindungen zugeordnet werden können.

2. Ansatz: 34.85 g = 0.1 Mol PATM, 601.0 g = 5.0 Mol Cumol. Zersetzung unter Rühren bei 45°.

Die Aufarbeitung erfolgte in der oben geschilderten Weise. Aus der Hauptfraktion von 14.22 g wurden durch Behandlung mit Methanol 9.3 g Tritan vom FP 91.5-92.5° abgetrennt. Das Filtrat wurde dann nochmals i.V. destilliert, KP der Hauptmenge 150-185°/11 mm, 5.03 g. Das IR-Spektrum bot gegenüber dem 1. Ansatz nichts neues. Es konnten keine Anhaltspunkte für das Auftreten von Dicumyl gefunden werden. Sehr störend bemerkbar machte sich der noch immer recht grosse Triphenylmethan-Gehalt der Hauptfraktion.

3. Ansatz: 34.85 g = 0.1 Mol PATM, 300.5 g = 2.5 Mol Cumol. Das Phenylierungsagens wurde im Laufe von 9 Std. chargenweise (alle 15 Min.) unter Rühren in das auf 80° erwärmte Cumol eingetragen. Die Aufarbeitung erfolgte dann in der üblichen Weise. Trotz der erheblich geänderten Reaktionsbedingungen brachte auch dieser Ansatz keine Anhaltspunkte für das Auftreten von Dicumyl.

Oxydationsversuche an Dicumyl/Phenyl-cumol/Triphenylmethan-Gemischen

In Testversuchen sollte die Möglichkeit einer Entfernung des Triphenylmethans durch Oxydation mit $2n \text{ HNO}_3$ geprüft werden. Ein künstliches Gemisch von Dicumyl, Phenyl-cumolen und Triphenylmethan wurde in etwas Eisessig gelöst und 20 Std. mit überschüssiger $2n \text{ HNO}_3$ gekocht. Nach Aufnehmen in Petroläther und Abfiltrieren der Hauptmenge Triphenyl-carbinol wurden die letzten Reste durch Ausschütteln mit HClO_4 entfernt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde dann i.V. destilliert. Das dabei erhaltene Gemisch erwies sich als schwerlöslich in Cyclohexan und enthielt sehr hoch schmelzende Anteile. Das IR-Spektrum zeigte erhebliche Veränderungen im Bereich der Phenyl-cumol-Banden. Aus den in Cyclohexan unlöslichen Anteilen konnte nach Um-lösen aus Benzol eine Substanz vom FP $220-221^\circ$ isoliert werden, die sich als identisch mit p-Phenyl-benzoesäure erwies. Offensichtlich wurden also unter den Reaktionsbedingungen die Phenyl-cumole teilweise zu den entsprechenden Phenyl-benzoesäuren oxydiert. Damit war eine Abtrennung des restlichen Triphenylmethans der Phenylierungsgemische auf diesem Wege ausgeschlossen.

Ein zweiter, ohne Zusatz von Triphenylmethan vorgenommener Versuch bestätigte die geschilderten Befunde.

H. Phenylierung des Diphenylmethans

Benzoylperoxyd wurde durch chargenweises Eintragen im Laufe von 10 Std. in die 10fache molare Menge Diphenylmethan bei 80° zur Zersetzung gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde in Methylenchlorid aufgenommen, freie und veresterte Benzoesäure durch Behandlung mit KOH bzw. methanolischer NaOH abgetrennt, die Verseifungslösung mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und das Lösungsmittel nach Trocknen mit CaCl_2 abgezogen. Überschüssiges Diphenylmethan wurde nun i.V. bei einem KP von $126-128^\circ/11 \text{ mm}$ abdestilliert, der Rückstand mit Äther versetzt und im Eisschrank gekühlt. Nach Stehen über Nacht wurde die umfangreiche Fällung von Tetraphenyläthan abgesaugt, mit Alkohol/Äther gewaschen und schliesslich mit Alkohol ausgekocht. Nach erneutem Kühlen wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Die vereinigten Filtrate wurden nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum, schliesslich im Hochvakuum destilliert. Die Destillation wurde abgebrochen, als nach dem an seiner starken Kristallisationsneigung kenntlichen restlichen Tetraphenyl-äthan nur noch zähe gelbe Schmierer übergingen. Das Destillat wurde dann im Claisenkolben nochmals fraktioniert. Restliches Diphenylmethan ging bei $125-130^\circ/11 \text{ mm}$ über, dann folgte ein Zwischenlauf von $130-190^\circ/11 \text{ mm}$ und schliesslich oberhalb 190° eine Fraktion, die neben geringen Mengen Tetraphenyl-äthan (und höhermolekularen Schmierer) vor allem Benzyl-diphenyle enthalten dürfte. Da der Siedepunkt von $125-220^\circ/11 \text{ mm}$ ziemlich kontinuierlich anstieg, können die einzelnen Fraktionsgrenzen nicht als charakteristische Werte betrachtet werden.

Durch wiederholtes Fraktionieren gelang es zwar, die „Zwischenfraktion“ teilweise in tiefer- und höher siedende Anteile zu zerlegen, doch konnte von einer quantitativen Trennung keine Rede sein. Vielleicht enthielt die Fraktion, in Analogie zu den bei Cumol gemachten Beobachtungen Diphenyl-carbinol.

Aus der höchst-siedenden Fraktion liess sich durch Behandlung mit Alkohol/Äther weiteres Tetraphenyl-äthan abtrennen, das wie die Hauptmenge gereinigt wurde. Das Filtrat wurde nochmals i.V. destilliert, doch traten immer wieder zähe, allmählich amorph erstarrende Schmierien auf. Versuche, diese Verunreinigungen durch mehr oder weniger intensive Behandlung mit konz. Schwefelsäure abzutrennen, hatten nur beschränkten Erfolg. Darüber hinaus bestand wieder die Gefahr selektiver Sulfonierung. Auch Versuche zur chromatographischen Reinigung an Al_2O_3 verliefen nicht sehr befriedigend.

Da auch die IR-Analyse keine günstigen Aspekte zu bieten schien, wurde die Bearbeitung schliesslich zugunsten günstiger erscheinender Systeme eingestellt.

Auch mit Nitroso-acetanilid waren bereits einige Probeansätze durchgeführt worden. Die Aufarbeitung folgte, mit den für NAA üblichen Änderungen, dem obigen Schema. Auffallend ist die bedeutend geringere Ausbeute an Tetraphenyl-äthan. Über die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse dieser Ansätze, die Ausbeuten an Tetraphenyl-äthan, unterrichtet Tab. 7 (S. 33).

I. Phenylierung des Benzotrichlorids

Da die Untersuchung dieses Systems nicht zu Ende geführt wurde, sollen hier lediglich die allgemeinen Versuchsbedingungen geschildert werden.

Benzoylperoxyd wurde in normaler Weise in kleinen Anteilen bei 75-80° in die achtfache molare Menge Benzotrichlorid eingetragen. Nach Beendigung der Umsetzung wurde überschüssiges Benzotrichlorid i.V. abdestilliert, der Rückstand mehrmals mit überschüssiger 10% NaOH gekocht und noch jeweils heiss abgesaugt. Eine Variante nach dem Abziehen des unveränderten Solvens bot das Verfahren von WERTYPOROCH (Lit. 62), Zersetzung durch Zutropfen von Wasser bei 100° unter der katalytischen Wirkung von FeCl_3 . Die dabei gebildeten Klumpen wurden dann mit verd. NaOH und Wasser ausgelaugt. Durch die kompakte Beschaffenheit des Reaktionsgutes schien jedoch die quantitative Erfassung der gebildeten Säuren nicht gewährleistet.

Die auf einem der beiden Wege erhaltenen alkalischen Lösungen wurden mit verd. H_2SO_4 angesäuert, die freien Säuren abgesaugt und mit Methanol/Schwefelsäure verestert. Nach Abtrennen des Benzoessäure-methylesters i.V. wurden die Phenylbenzoe-ester durch weitere Vakuumdestillation als gelbes Öl erhalten. Die IR-Analyse wurde nicht mehr vorgenommen, da die Bearbeitung des Systems noch während der dazu nötigen Vorarbeiten eingestellt wurde.

Dem bei der oben beschriebenen Hydrolyse verbliebenen schwarzen, teerigen Rückstand wurde Tolan-tetrachlorid durch wiederholtes Auskochen mit Petrol-äther (KP 40-80) entzogen. Da dabei jedoch auch grosse Mengen roter, amorpher

Schmierem mit in Lösung gingen, wurde eine Trennung durch Chromatographieren an Al_2O_3 angestrebt. Trotzdem gelang es in keinem Fall, reines Tolantetetrachlorid zu isolieren. Auch HV-Destillation brachte keine entscheidenden Fortschritte.

Leider gelang es also nicht, mit dem von DANNLEY (Lit. 59) angegebenen Verfahren befriedigende Ergebnisse zu erzielen.

K. Zersetzung von Nitroso-acetanilid in Gegenwart von Jod.

I. Präparative Ansätze

1. Ansatz: 10.03 g 95.1% NAA = 58 mM wurden in einer Lösung von 22.0 g Jod = 86.7 mM in 400 ml abs. Benzol zur Zersetzung gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde auf einer Glasfritte von einem bräunlichen Bodensatz abgesaugt, das Lösungsmittel unter Rücklaufregelung über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand nach Aufnehmen in Äther und Absaugen einiger Schmierem mit Schwefliger Säure ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Wasser und verd. NaOH und Trocknen wurde das Lösungsmittel über eine Kolonne abgezogen und der Rückstand i.V. destilliert. Die beiden Fraktionen, Jodbenzol und Diphenyl, wurden nochmals fraktioniert und dabei zwischen 64 u. 67°/11 mm 6.83 g = 57.5% Jodbenzol, sowie bei 115-128°/11 mm 1.46 g = 16.3% Diphenyl erhalten.

Der erwähnte bräunliche Bodensatz explodierte beim Erhitzen und verpuffte auch beim Reiben auf der Glasfritte unter Ausstossen violetter Joddämpfe. Die Konstitution der Verbindung blieb zunächst ungeklärt; Arbeitshypothese: Phenyl-jodoso-acetat, entstanden durch Abfangen von Acetoxyl-Radikalen durch primär gebildetes Jodbenzol.

Zur Klärung dieses Problems wurden drei weitere Ansätze durchgeführt, bei denen versucht werden sollte, die fragliche Verbindung möglichst quantitativ zu isolieren. Infolge der grossen Zersetzlichkeit des Körpers gelang es jedoch nicht, ausser der jeweils zu Beginn abgesaugten geringen Menge im Laufe der Aufarbeitung weitere Anteile zu isolieren. Die Substanz explodierte bedeutend heftiger als Vergleichspräparate von Phenyl-jodoso-acetat (Lit. 103, 104), Jodoso-benzol (Lit. 105), Jodo-benzol (Lit. 106) und Diphenyl-jodonium-jodid. Die in den meisten organischen Solventien unlösliche Verbindung zersetzte sich beim Erwärmen in Eisessig unter regelmässiger Gasentwicklung. Da bei Kupplungsreaktion mit β -Naphthol ein roter Farbstoff auftrat, muss es sich um eine Diazoverbindung, vielleicht Jodat oder Perjodid (Lit. 90) handeln.

Bei einem Teil dieser Ansätze wurde noch die Ausbeute an Essigsäure, Jodbenzol und Diphenyl bestimmt; die Ergebnisse finden sich in Tab. 8 (S. 35).

Dass es sich bei der fraglichen Verbindung nicht um Jodoso-acetat, bzw. eine aus Jodbenzol entstandene Substanz handeln kann, zeigten auch zwei Versuche, bei denen Nitroso-acetanilid in Jodbenzol unter intensiver Kühlung zersetzt worden war, ohne dass eine Spur der gesuchten Verbindung entdeckt wurde. Ebenso verliefen Versuche erfolglos, bei denen NAA in einem Gemisch von Jod-Benzol bzw. Jodbenzol und etwas Wasser zersetzt wurde. Etwa gebildetes Phenyl-jodoso-acetat wäre sofort hydrolysiert worden und damit als unlösliches Produkt weitgehend weiterer Einwirkung entzogen gewesen.

Weitere Ansätze dienten der genaueren Ermittlung der Essigsäure-, Jodbenzol- und Diphenyl-Ausbeute:

1. Ansatz: 12.0 g 96.4% NAA = 70.4 mMol wurden in einer Lösung von 37.1 g = 146 mM Jod in 500 ml = 5.6 Mol abs. Benzol unter Kühlung zur Zersetzung gebracht. Die gebildete Essigsäure wurde durch 30maliges Ausschütteln mit Wasser entfernt und mit 0.1n NaOH titriert. Ausbeute = 2.85 g = 67.3% d.Th. Infolge der Anwesenheit geringer Jodmengen bzw. ihrer Folgeprodukte in der Titrationslösung stellt die gefundene Ausbeute einen Maximalwert dar.

Überschüssiges Jod wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Na-Sulfit-Lösung entfernt, die Hauptmenge Benzol unter Rückflussregelung zweimal über eine Kolonne abgezogen. Die vereinigten Rückstände wurden unter starker Kühlung der Vorlage i.V. destilliert, durch Behandlung mit Sulfit von erneut ausgeschiedenem Jod befreit und schliesslich nochmals i.V. destilliert. Auf eine partielle destillative Trennung Jodbenzol/Diphenyl wurde verzichtet, der Gehalt an beiden Verbindungen in der Gesamtfraction (13.1 g) mit Hilfe der IR-Spektroskopie bestimmt.

Gehalt an Jodbenzol + Diphenyl = 89.1%, davon 87.7% Jodbenzol und 12.3% Diphenyl. Daraus errechnet sich die Jodbenzol-Ausbeute zu 71.3%, die an Diphenyl zu 13.3%.

Das IR-Spektrum zeigte die Carbonyl-Bande bei 5.7 μ , so dass man auf die Anwesenheit von Phenyl-acetat schliessen kann.

2. Ansatz: Mengen und Aufarbeitung genau wie oben.

Ergebnisse: Essigsäure = 2.95 g = 69.8% d.Th. Jodbenzol/Diphenyl-Fraction = 15.15 g. Gehalt = 86.1%, davon 87.9% Jodbenzol und 12.1% Diphenyl. Daraus errechnet sich die Jodbenzol-Ausbeute zu 79.6%, die an Diphenyl zu 14.6%. Das IR-Spektrum zeigte wieder die C=O-Bande bei 5.7 μ .

Über die Ergebnisse zweier Blindversuche zur Essigsäure- und Diphenyl-Ausbeute unterrichtet wieder Tab. 8 (S. 35).

II. Versuche zur CO_2 -Bestimmung

Zur Bestimmung der CO_2 -Ausbeute wurde das entwickelte Gas in karbonatfreier NaOH aufgefangen, als BaCO_3 gefällt und direkt ausgewogen. Die verwendete Apparatur wurde von SCHMID (Lit. 93) entwickelt und mit nur geringen Abänderungen (Lit. 41, 92) übernommen.

Ein mit einer Lösung von Jod in Benzol beschickter Dreihalskolben war mit einem Gaseinleitungsrohr und einem Rückflusskühler versehen, an den sich ein mit Zn-Wolle beschicktes U-Rohr anschloss. Auf diese Weise sollten etwa entwichene Jod-Dämpfe zurückgehalten werden. Das U-Rohr war mit einer mit Ablauf-Stutzen versehenen Falle verbunden, die ein Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr, sowie einen kleinen Tropftrichter trug. Das Gaseinleitungsrohr reichte bis fast zum Boden der Falle und endete mit einer kleinen Glasfritte. Das Austrittsrohr wurde mit einem Natronasbest-Rohr versehen.

Die ganze Apparatur wurde mindestens 1 Std. mit trockenem, CO_2 -freiem Stickstoff gespült. Die erwähnte Falle wurde nun mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe in der bei (Lit. 92) beschriebenen Weise unter CO_2 Ausschluss mit etwa 60 ml NaOH beschickt und weiter mit N_2 gespült. Das zur Verwendung kommende trockene NAA wurde durch den dritten Schliff des Dreihalskolbens rasch eingetragen, und das Reaktionsgemisch magnetisch gerührt. Rückflusskühler! Nach Beendigung der Zersetzung wurde 2-3 Std. am Rückfluss gekocht, der Gaseinleitungsaufsatz rasch durch den in (Lit. 92, 93) abgebildeten Fällungsaufsatz ersetzt und das gebildete Karbonat nach Erhitzen mit leuchtender Flamme mit $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{BaCl}_2$ gefällt. Die Fällung erfolgte nach REGIER (Lit. 102) mit 20% Ammonchlorid-Überschuss gegenüber der verwendeten Lauge und der doppelten zur Fällung benötigten Menge Ba-Chlorid-Dihydrat, gelöst in kochendem Wasser. Nach Stehen über Nacht wurde die Fällung unter CO_2 -Ausschluss durch eine vorher gewogene G 4-Fritte abgesaugt. Zu diesem Zweck wurde der Ablaufstutzen der Falle mit einem Gummistopfen versehen und luftdicht auf die Fritte aufgesetzt. Nachwaschen mit ausgekochtem Wasser. Die letzten Reste BaCO_3 wurden durch etwas Alkohol auf die Fritte gespült. Nach Trocknen bei 120° wurde ausgewogen.

Darstellung der karbonatfreien Lauge (Lit. 92): Ein 1 Ltr. Zweihalskolben wurde mit 70% Alkohol beschickt und mit einem Rückflusskühler versehen, der ein Natronasbestrohr trug. Nach längerem Rückflusskochen (Entfernung von CO_2) wurde wieder abgekühlt und p.a. Natrium, das unter Cyclohexan geschält und abgewogen worden war, stückweise eingetragen. Nach Beendigung der Umsetzung

wurde mit ausgekochtem heissen Wasser verdünnt, der Kühler durch einen Schliff-Heber ersetzt und der zweite Schliff durch einen mit Hahn versehenen Aufsatz abgeschlossen. Die eingesetzten Mengen richten sich nach dem gewünschten Gehalt der Lauge. Gewöhnlich liegt die Normalität zwischen 1.2 und 1.5.

1. Ansatz: 4.947 g 96.9% NAA = 29 mM, 15.5 g Jod = 61 mM und 210 ml abs. Benzol = 2.4 Mol. BaCO_3 -Auswaage = 549.6 mg = 9.5% d.Th., bez. auf NAA.

2. Ansatz: 4.428 g 96.0% NAA = 26 mM; 15.5 g Jod = 61 mM und 210 ml Benzol = 2.4 Mol. BaCO_3 -Auswaage = 390.9 mg = 7.7%.

3. Ansatz: (Blindversuch) 4.961 g 96.9% NAA = 29 mM und 210 ml = 2.4 Mol Benzol. BaCO_3 -Auswaage = 40.2 mg = 0.75%.

4. Ansatz (Blindversuch) : Wurde ohne NAA durchgeführt, um das Entweichen von Jod-Dämpfen (BaJO_3) auszuschliessen. 15.5 g Jod und 210 ml Benzol. Es wurde kein Niederschlag erhalten.

L. Zum Zerfall des Phenyl-azo-triphenyl-methans in Pyridin. Synthese und Konstitutionsermittlung der 213*-Verbindung

I. Mikrohydrierungen

Die Mikrohydrierung authentischer, reiner 213-Präparate wurde in der von CLAUSON-KAAS u. LIMBORG (Lit. 110) beschriebenen Apparatur und in der dort angegebenen Weise mit PtO_2 in Eisessig durchgeführt. Einige Vorversuche dienten der Erprobung des Verfahrens.

Ergebnisse: 1. Hydrierung: 11.6 mg 213, 13 mg PtO_2 , 3 ml Eisessig. $T = 21.5^\circ$, $p = 717.2$ mm. Nach 5.5 Std. betrug die Aufnahme = 2.387 ml, nach 17.5 Std. = 2.512 ml entsprechend 3.3 Mol/Mol „213“.

2. Hydrierung: 16.3 mg 213, 18.0 mg PtO_2 , 3 ml Eisessig. $T = 24.7^\circ$, $p = 719.1$ mm. Nach 5 Std. betrug die Aufnahme = 3.457 ml, entsprechend 3.2 Mol, nach 17.5 Std. = 3.847 ml, entsprechend 3.6 Mol/Mol „213“.

3. Hydrierung: 14.4 mg 213, $T = 25^\circ$, $p = 718.4$ mm. Nach 5.5 Std. betrug die Aufnahme 3.110 ml, entsprechend 3.25 Mol, nach 19 Std. = 3.510 ml, entsprechend 3.7 Mol/Mol „213“.

4. Hydrierung: 13.5 mg 213, $T = 23^\circ$, $p = 717$ mm. Nach 11 Std. betrug die Aufnahme 2.584 ml, entsprechend 2.9 Mol, nach 23 Std. = 2.888 ml, entsprechend 3.25 Mol. Bei diesem Versuch wurde die Vorhydrierung des Kontaktes über Nacht durchgeführt.

Ein Versuch mit Essigester als Lösungsmittel verlief negativ. Blindversuche erwiesen die Dichtigkeit der Apparatur. Die etwas zu hohen Werte sind vermutlich auf eine „Anhydrierung“ von Phenylresten zurückzuführen.

Bei der Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes konnte kein Triphenylmethan aufgefunden werden. Auch das IR-Spektrum eines Präparates, das gleich nach der Hydrierung und Entfernung des Kontaktes durch HV-Destillation im Mikrokölbchen gewonnen worden war, zeigte keine der für Triphenylmethan charakteristischen Banden. Schmelzpunkt des Hydrierungsproduktes nach Umlösen aus Methanol = 172-174°.

II. Synthese der 213°-Verbindung

Ein authentisches Präparat der Verbindung wurde durch Zersetzung von PATM in Pyridin nach HUISGEN u. NAKATEN (Lit. 29) erhalten.

1. Umsetzung von Pyridin mit Phenyl-lithium und Tritylchlorid

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben wurden unter Reinstickstoff 7 ml = 87 mM Pyridin allmählich 78 mM einer ätherischen Phenyl-Li-Lösung zugetropft. Unter Erwärmung und brauner Verfärbung trat allmählich ein gelber Niederschlag auf. Nach vierstündigem Rückflusskochen wurde langsam eine Lösung von 20.6 g = 74 mM Tritylchlorid in 70 ml abs. Tetrahydrofuran zugetropft, wobei unter deutlicher Wärmetönung eine tiefbraune Lösung entstand, die allmählich unter Verfärbung nach gelbbraun einen weissen Niederschlag abzuschcheiden begann. Nach mehrstündigem Rückflusskochen wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt, in zusätzlichem Äther aufgenommen, gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein braunes Öl, das beim Anreiben mit Methanol allmählich kristallin erstarrte. Nach Absaugen wurde das Filtrat eingeeengt und erneut mit Methanol angerieben, wobei sich nach einiger Zeit eine weitere Kristallfraktion ausschied. Dieser Prozess wurde noch mehrmals wiederholt.

Aus dem schliesslich verbleibenden tiefbraunen Öl wurden durch zweimalige Vakuumdestillation 7.0 g = 61% α -Phenyl-pyridin erhalten; KP 133-137°/11 mm Pikrat: FP = 175-176° (Lit. 57 = 174-175°).

Aus den kristallinen Anteilen wurde durch Vakuum-Destillation die Hauptmenge Triphenylmethan abgetrennt, KP 199-201°/11 mm, der Rückstand durch Chromatographieren an Al_2O_3 (Brockmann) mit Benzol von einigen braunen Schmierstoffen befreit. Aus den fraktionsweise aufgefangenen Eluaten wurde durch Auskochen mit Petroläther/Äther ein Teil des vorhandenen 213-Körpers abgetrennt, das Filtrat zusammen mit den restlichen Benzol-Lösungen nochmals

i.V. destilliert. Dabei wurde eine weitere kleine Menge Triphenylmethan erhalten.

Die vereinigten Triphenylmethan-Fractionen wurden aus Methanol umgelöst; 12.9 g = 71% d.Th., bez. auf Tritylchlorid. FP 90-92.5°.

Die oben abgetrennte 213-Fraktion wurde ebenso wie der Rückstand der Vakuumdestillation mehrmals aus Benzol umgelöst. So wurden schliesslich 350 mg reiner 213-Körper vom FP 213-213.5° erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat ergab keine Depression. Wegen der langwierigen Kristallisations-Operationen handelt es sich bei der erwähnten Ausbeute um einen Mindestwert!

Der beschriebene Syntheseweg wurde noch zweimal nachgearbeitet; die gesuchte Verbindung konnte in allen Fällen isoliert werden. Die Ausbeute an rohem 213 (FP > 200°) betrug maximal 3%. Die Trennung Triphenylmethan/213 kann auch, gleichfalls verlustreich, durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol und schliesslich Benzol vorgenommen werden. Abtrennung der basischen Anteile durch Ausschütteln mit starker HCl; dabei kam es zur Abscheidung roter Schmierren.

2. Darstellung von 2-Chlor-5-trityl-pyridin und 3-Trityl-pyridin

α -Pyridon wurde nach ADAMS (Lit. 63) aus α -Amino-pyridin durch Diazotieren und Verkochen dargestellt. Reinigung durch Vakuumdestillation und Umlösen aus Azeton.

Der weitere Syntheseweg folgte ebenfalls einer Vorschrift von ADAMS (Lit. 58). 5-Trityl- α -pyridon wurde durch Umsetzung von α -Pyridon mit Triphenyl-carbinol/H₂SO₄ bei 250° erhalten. Es empfiehlt sich, die Grösse der Ansätze nicht über 6 g Pyridon zu steigern. Die Verwendung von N-Methyl- α -pyridon zeitigte keine günstigen Ergebnisse.

Die Umsetzung von Trityl-pyridon mit überschüssigem POCl₃ bei 100° im Bombenrohr führte zu 2-Chlor-5-trityl-pyridin, das sich im Autoklaven bei 70° und 21 at. H₂ mit Raney-Ni in 3-Trityl-pyridin überführen liess. Ausbeute = 37%.

3. Ein Versuch zur Umsetzung von 5-Trityl- α -pyridon mit überschüssigem Phenyl-Li

verlief erfolglos. Das eingesetzte Pyridon konnte unverändert wieder isoliert werden.

4. Umsetzung von Trityl-chlor-pyridin mit Phenyl-Li

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben wurden unter Reinstickstoff 15 mM einer ätherischen Phenyl-Li-Lösung zu einer Suspension von 2.00 g = 5.6 mM Trityl-chlor-pyridin in 30 ml abs. Benzol zugetropft. Auf Zusatz von 30 ml abs. Tetrahydrofuran wurde das Reaktionsgemisch unter tiefer Braunfärbung klar. Nach mehrstündigem Rückflusskochen wurde mit Wasser zersetzt, die organische Phase gewaschen und getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende dunkle, ölige Rückstand mit Methanol angerieben. Zwar kam es nach einigem Stehen zu pseudo-kristallinem Erstarren, doch nahm das Gemisch bei Kristallisationsversuchen stets wieder ölige Konsistenz an. Chromatographieren an Al_2O_3 mit Benzol brachte keine entscheidenden Fortschritte, ebenso wenig der Versuch, etwaige basische Verunreinigungen durch Behandlung mit starker HCl abzutrennen.

Nach Waschen, Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels wurde deshalb im Hochvakuum sublimiert. Das dabei erhaltene Produkt wurde nach Digerieren mit Äther abgesaugt und aus Benzol umgelöst. Ausbeute 100 mg 2-Phenyl-5-trityl-pyridin, das sich in Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit dem 213-Körper identisch erwies.

Bei einem zweiten, mit 12.7 mM Phenyl-Li und 3.00 g = 8.4 mM Trityl-chlor-pyridin in Tetrahydrofuran durchgeführten Ansatz gelang es wider Erwarten nicht, die gesuchte Verbindung zu isolieren.

5. Umsetzung von 3-Trityl-pyridin mit Phenyl-lithium

In einem mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben wurden 600 mg 3-Trityl-pyridin mit 4.7 mM einer ätherischen Phenyl-Li-Lösung in 25 ml abs. Toluol unter Reinstickstoff umgesetzt. Da nach mehrstündigem Kochen noch ungelöste Anteile (LiBr ? LiH ?) vorhanden waren, wurden 25 ml abs. Tetrahydrofuran zugegeben, worauf klare Lösung eintrat. Nach nochmaligem mehrstündigem Kochen wurde mit Wasser zersetzt und wie oben aufgearbeitet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende gelbbraune Produkt wurde zweimal aus Benzol umgelöst. Die erhaltenen weissen Kristalle, 420 mg = 56.6% d.Th., erwiesen sich in (Misch-)Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit der 213*-Verbindung identisch.

III. Darstellung von 1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydro-pyridin

In einem mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben wurde eine Suspension von 6.00 g = 35 mM N-Methyl-pyridinium-jodid in 100 ml abs. Tetrahydrofuran allmählich mit einem 10proz. Überschuss einer

atherischen Phenyl-Li-Lösung versetzt. Unter Rühren trat allmählich mit bräunlicher Verfärbung Lösung ein; das Reaktionsgemisch wurde noch einige Stunden am Rückfluss gekocht und schliesslich durch Zutropfen von Wasser zersetzt. Auch die weitere Aufarbeitung, Trennung der Schichten, Waschen, Trocknen mit Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels i.V. wurden im Stickstoffstrom vorgenommen. Der verbleibende braune Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert, wobei bei $63-64^\circ/5 \cdot 10^{-3}$ mm ein zitronengelbes Öl überging, das sofort unter Stickstoff eingeschmolzen wurde.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$ (171.2); Ber. N 8.18; Gef. N 8.08.

Die Verbindung verfärbt sich an der Luft sehr rasch und geht schliesslich in ein schwarzbraunes, merklich zäheres Öl über. Das reine Produkt ist leicht löslich in organischen Solvenzien, nur schwer und mit alkalischer Reaktion in Wasser. Wässrige AgNO_3 -Lösung scheint schon in der Kälte momentan reduziert zu werden.

Man muss annehmen, dass die Phenyl-Gruppe in Stellung 2 eingetreten ist. Das in der Lit. (111) beschriebene 1-Methyl-4-phenyl-1,4-dihydro-pyridin weist andere Eigenschaften auf.

Abschliessend möchte ich noch für tüchtige präparative Unterstützung meinen studentischen Helfern danken, den Herren H. J. Andrascheck, K. Blättner, S. Danzer, W. Günder, G. Müller, A. Nordwig, K. Plesske, H. J. Sturm und G. Wallbillich.

Für stete Hilfsbereitschaft und manche nützlichen Ratschläge darf ich Herrn Dr. J. Sauer ganz besonders danken.

Literaturverzeichnis

- 1) D. H. Hey u. W. A. Waters Chem. Rev. 21, 169 (1937)
- 2) M. Gomberg u. W. E. Bachmann Am. Soc. 46, 2339 (1924)
M. Gomberg u. J. C. Pernert Am. Soc. 48, 1372 (1926)
- 3) W. S. Grieve u. D. H. Hey J. Chem. Soc. 1934, 1797
- 4) E. Bamberger Ber. 30, 366 (1897)
- 5) M. H. France, J. M. Heilbron, J. Chem. Soc. 1940, 361, 369, 372
J. W. Haworth u. D. H. Hey
- 6) M. Gomberg Ber. 30, 2043 (1897)
- 7) H. Wieland, E. Popper u. Ber. 55, 1816 (1922)
H. Seefried
- 8) R. Krieger Diplomarbeit, Univ. München 1948
R. Huisgen u. R. Grashey Ann. 607, 46 (1957)
- 9) J. Elks u. D. H. Hey J. Chem. Soc. 1943, 441
- 10) D. H. Hey, C. J. M. Stirling J. Chem. Soc. 1954, 2747
u. G. H. Williams
- 11) D. H. Hey, C. J. M. Stirling J. Chem. Soc. 1955, 3963
u. G. H. Williams
D. H. Hey, C. J. M. Stirling J. Chem. Soc. 1956, 1475
u. G. H. Williams
- 12) R. B. Sandin, R. K. Brown Am. Soc. 69, 2253 (1947)
- 13) D. Bryce-Smith u. P. Clarke J. Chem. Soc. 1956, 2264
- 14) D. R. Augood u. G. H. Williams Chem. Rev. 57, 123 (1957)
- 15) O. C. Dermer u. M. T. Edmison Chem. Rev. 57, 77 (1957)
- 16) C. S. Rondestvedt u. J. Org. Chem. 21, 229 (1956)
H. S. Blanchard
P. Nelson J. Chem. Educ. 32, 606 (1955)
- 17) D. R. Augood, J. I. G. Cadogan, J. Chem. Soc. 1952, 2094
D. H. Hey u. G. H. Williams
- 18) L. F. De Tar u. H. J. Scheifele Am. Soc. 73, 1442 (1951)
- 19) R. L. Dannley u. E. C. Gregg Am. Soc. 76, 2998 (1954)
- 20) J. I. G. Cadogan, D. H. Hey u. J. Chem. Soc. 1954, 794
G. H. Williams
- 21) D. R. Augood, J. I. G. Cadogan, J. Chem. Soc. 1953, 3412
D. H. Hey u. G. H. Williams
- 22) R. L. Dannley, E. C. Gregg, Am. Soc. 76, 445 (1954)
R. E. Phelps u. C. B. Coleman
- 23) T. Suehiro C. A. 46, 2522 (1932)
- 24) C. S. Rondestvedt u. Am. Soc. 77, 1769 (1955)
H. S. Blanchard

- 25) R. L. Dannley u. B. Zaremsky Am. Soc. 77, 1588 (1955)
- 26) D. H. Hey, B. W. Pengilly u. J. Chem. Soc. 1955, 6
G. H. Williams
- 27) J. L. G. Cadogan, D. H. Hey u. J. Chem. Soc. 1954, 3352
G. H. Williams
- 28) H. Wieland u. Mitarbeiter Ann. 514, 145 (1934)
- 29) R. Huisgen u. H. Nakaten Ann. 586, 70 (1954)
- 30) O. Fischer Ber. 9, 463 (1876)
- 31) E. Bamberger Ber. 27, 914 (1894)
- 32) H. v. Pechmann Ber. 27, 651 (1894)
- 33) W. A. Waters „The Chemistry of Free Radicals“
Oxford 1946
- 34) R. Huisgen u. G. Horeld Ann. 562, 137 (1949)
- 35) R. Huisgen Ann. 573, 163 (1951)
- 36) R. Huisgen u. L. Krause Ann. 574, 157 (1951)
- 37) M. S. Kharasch, H. C. Mc Bay J. Org. Chem. 10, 401 (1945)
u. W. H. Henry
- 38) O. Ehrmann Dissertation, Univ. München 1953
- 39) H. Wieland u. A. Meyer Ann. 551, 249 (1942)
- 40) R. Huisgen u. G. Sorge Ann. 566, 162 (1950)
G. Sorge
Dissertation, Univ. Tübingen 1950
- 41) F. Jakob Unveröffentlichte Versuche, München 1955.
- 42) N. H. Frank u. E. Rabinowitch Trans. Far. Soc. 30, 120 (1934)
- 43) M. Szwarc u. A. Rembaum Am. Soc. 77, 3486 (1955)
- 44) G. S. Hammond Am. Soc. 72, 3737 (1950)
- 45) H. Wieland, Th. Ploetz u. Ann. 532, 166 (1937)
H. Indest
- 46) D. H. Hey, G. L. Davies u. J. Chem. Soc. 1956, 4397
G. H. Williams
- 47) H. Gelissen u. P. H. Hermans Ber. 58, 285 (1924) u. folgende Arbeiten
- 48) H. Wieland u. G. Rasuwajew Ann. 480, 157 (1930)
H. Wieland, S. Schapiro u. Ann. 513, 93 (1934)
H. Metzger
- 49) J. Boeseken u. P. H. Hermans Ann. 519, 133 (1935)
- 50) P. H. Hermans Rec. trav. chim. 54, 760 (1935)
- 51) G. S. Hammond Am. Soc. 72, 4711 (1950)
- 52) R. L. Dannley u. M. Gippin Am. Soc. 74, 332 (1952)
- 53) W. A. Waters u. J. M. Roitt J. Chem. Soc. 1952, 2695
- 54) F. D. Greene Am. Soc. 77, 4869 (1955)
- 55) D. H. Hey, B. W. Pengilly u. J. Chem. Soc. 1956, 1463
G. H. Williams

- 56) G. Schiller „Houben-Weyl“, IV, II S. 316;
4. Aufl. 1955
- 57) K. Ziegler u. H. Zeiser Ber. 63, 1847 (1930)
- 58) R. Adams, J. Hine u.
J. Campbell Am. Soc. 71, 387 (1949)
- 59) R. L. Dannley u. M. Sternfeld Am. Soc. 76, 4543 (1954)
- 60) H. Gelissen u. P. H. Hermans Ber. 59, 662 (1925)
- 61) Schmitt, Coutelle Die chem. Fabrik, 14, 200 (1941)
- 62) E. Wertyporoch Ann. 493, 153 (1932)
- 63) R. Adams u. V. V. Jones Am. Soc. 69, 1803 (1947)
- 64) J. Elks, J. W. Haworth u.
D. H. Hey J. Chem. Soc. 1940, 1284
- 65) Gattermann-Wieland „Die Praxis d. organ. Chemikers“,
34. Auflage, 1952
- 66) R. Weiss u. K. Woidich Mon. Hefte 46, 456 (1925)
- 67) W. Schlenk u. E. Bergmann Ann. 464, 1 (1928)
- 68) D. H. Hey u. S. E. Lawton J. Chem. Soc. 1940, 374
- 69) G. S. Hammond, J. T. Rudesill
u. F. J. Modic Am. Soc. 73, 3929 (1951)
- 70) H. H. Hatt, A. Pilgrim u.
E. F. M. Stephenson J. Chem. Soc. 1940, 482
- 71) H. Erlenmeyer Helv. 9, 819 (1926)
H. Erlenmeyer Helv. 10, 620 (1927)
- 72) W. Dietrich Helv. 8, 149 (1925)
- 73) M. S. Kharasch, A. Fono u.
W. Nudenberg J. org. Chem. 16, 113 (1951)
- 74) L. J. Bellamy „UR-Spektrum u. chem. Konst.“
(D. Steinkopf, Darmstadt 1955)
- 75) E. A. Coulson, J. L. Hales
u. E. F. G. Herington J. Chem. Soc. 1951, 2125
- 76) E. G. E. Hawkins J. Chem. Soc. 1950, 2169
- 77) H. Meerwein, E. Büchner
u. K. v. Emster J. pr. Ch. (2) 152, 237 (1939)
- 78) C. F. Koelsch, V. Boekelheide Am. Soc. 66, 412 (1944)
- 79) S. C. Dickermann u. K. Weiss J. Org. Chem. 22, 1070 (1957)
- 80) D. R. Augood, D. H. Hey
u. G. H. Williams J. Chem. Soc. 1953, 44
- 81) G. Goldschmiedt Mon. Hefte 2, 432 (1881)
- 82) Huang-Minlon Am. Soc. 68, 2487 (1946)
G. Lock Ber. 63, 855 (1930)

- 83) L. M. Long u. H. R. Henze Am. Soc. 63, 1939 (1941)
- 84) C. Hansch u. G. Helmkamp Am. Soc. 73, 3081 (1951)
- 85) I. W. Hann u. K. H. Kobe C. 124, 5737 (1953)
- 86) E. J. Constam u. H. Goldschmidt Ber. 21, 1157 (1888)
- 87) M. S. Carpenter, W. M. Easter J. org. Chem. 16, 586 (1951)
u. T. F. Wood
- 88) H. Hock u. H. Kropf Ber. 89, 2436, (1956)
- 89) G. Brauer „Handb. d. präp. anorg. Chemie“,
S. 373, Stuttgart 1954
- 90) A. Hantzsch Ber. 28, 2754 (1895)
- 91) D. D. van Slyke u. J. Folch J. Biol. Chem. 136, 509 (1940)
J. Biol. Chem. 191, 299 (1951)
- 92) M. Appl Diplomarbeit, Univ. München 1957
- 93) H. Schmid u. K. Schmid Helv. 36, 489 (1953)
- 94) H. Gelissen u. P. H. Hermans Ber. 59, 68 (1925)
- 95) D. Jerchel u. E. Bauer Ang. Chem. 68, 61 (1956)
- 96) C. Friedel u. A. Ladenburg Ann. 142, 310 (1867)
- 97) P. Sabatier u. M. Murat A. Ch. 4 [9], 253 (1915)
- 98) D. A. Ballard u. W. M. Dehn Am. Soc. 54, 3969 (1932)
- 99) A. Klages Ber. 35, 2646 (1902)
- 100) A. Klages Ber. 35, 2633 (1902)
- 101) O. K. Neville Am. Soc. 70, 3501 (1948)
W. A. Sheppard Privat-Mitteilung
- 102) R. B. Regier Anal. Chem. 21, 1020 (1949)
- 103) R. Neu Ber. 72, 1505 (1939)
- 104) R. B. Sandin u. Am. Soc. 67, 2051 (1945)
W. B. Mc Cormick
C. Willgerodt Ber. 25, 3494 (1892)
- 105) H. J. Lucas, E. R. Kennedy Org. Synth. 22, 70 (1942)
u. M. W. Formo
- 106) H. J. Lucas u. E. R. Kennedy Org. Synth. 22, 72 (1942)
- 107) W. E. Bachmann Org. Synth. Coll. Vol. III, 841 (1955)
- 108) R. G. Jones u. H. Gilman Org. Reactions VI, 353
- 109) G. H. Coleman, G. A. Lillis Inorg. Synth. I, 55
u. G. E. Goheen
W. E. Bachmann u. Org. Reactions II, 251
R. A. Hoffman
G. Brauer „Handb. d. präp. anorg. Chem.“ S. 387
- 110) N. Clauson-Kaas u. F. Limborg Acta Chem. Scand. 1, 884 (1947)
- 111) B. Emmert u. O. Varenkamp Ber. 56, 491 (1923)
- 112) A. E. Gillam, D. H. Hey u. J. Chem. Soc. 1941, 364.
A. Lambert

Lebenslauf

Am 25. Juli 1930 wurde ich in München als Sohn des Dipl.Ing. Alex Grashey und seiner Ehefrau Emma geb. Arendts geboren.

Von 1936 bis 1939 besuchte ich in München die Volksschule, anschliessend bis 1943 das Theresien-Gymnasium in München. Ab Herbst 1943 besuchte ich dann die Oberrealschule in Garmisch-Partenkirchen; nach kriegsbedingter Verzögerung legte ich dort im Juni 1949 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1949/50 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München. Am 8. Mai 1953 legte ich die Diplom-Vorprüfung und am 25. Februar 1955 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker ab. Seit April war ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen mit der Anfertigung meiner Diplom- und Doktor-Arbeit beschäftigt. Am 1. März 1956 wurde ich zur wissenschaftlichen Hilfskraft ernannt.

